АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVI

9
ВЫПУСК

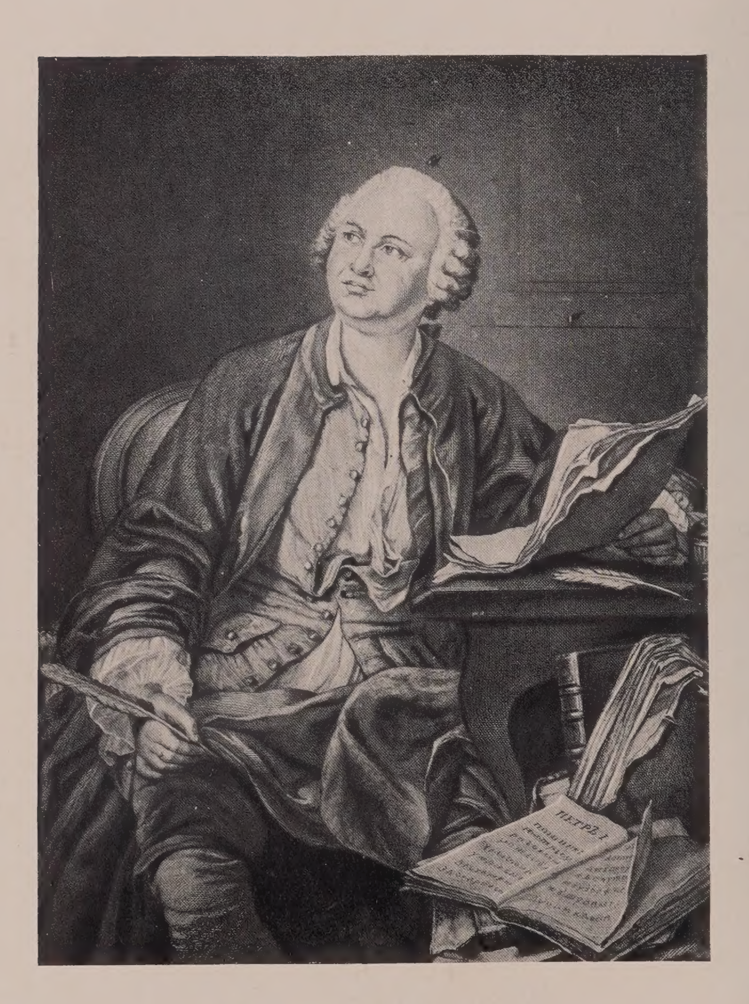
СЕНТЯБРЬ
1952

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, 19, Волхонка, 14

К 200-ЛЕТИЮ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



М. В. ЛОМОНОСОВ

ДВЕСТИ ЛЕТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В текущем 1952 году исполнилось двести лет с тех пор, как впервые был прочитан курс лекций по физической химии и самое понятие физической химии получило определение и вошло в науку.

Летом 1752 года М. В. Ломоносов впервые приступил к чтению лекций по физической химии. Чтение этих лекций началось после большой подготовительной работы. Для демонстрации опытов по физической химии были изготовлены необходимые приборы по чертежам М. В. Ломоносова. Новизна предмета потребовала глубокого предварительного обсуждения намеченного курса и составления подробного плана лекций. М. В. Ломоносов приступил к составлению «Курса истинной физической химии». Лекции продолжались в течение года, после чего слушатели под руководством профессора выполняли практические занятия в лаборатории по физической химии. Практикум продолжался один год, затем студенты начинали работу над диссертацией. Работа над диссертацией, завершавшей химическое образование, продолжалась около двух лет.

Понятие «физической химии» было введено М. В. Ломоносовым для обозначения глубоких идей, занимавших его на протяжении всей его предшествующей научной деятельности. Следует иметь в виду, что современники Ломоносова считали химию не наукой, а практическим «искусством», т. е. отраслью техники. М. В. Ломоносов утверждал, что химия не должна быть чисто прикладной и описательной дисциплиной. Но для этого необходимо создать новую научную дисциплину — физическую химию, которая призвана исследовать причины химических явлений на основе изучения физических свойств веществ и выяснения молекулярного и атомного их строения. «Физическая химия — наука, объясняющая на основании положений и опытов физических причину того, что происходит через химические операции в смешанных телах. Она может быть названа химической философией». Это определение физической химии, данное М. В. Ломоносовым, сохраняет значение и для нашего времени. С изумительной глубиной и проникновенностью эти мысли изложены М. В. Ломоносовым в 1751 г. в его «Слове о пользе химии» — этом бессмертном памятнике научной литературы, в котором гениальные идеи облечены в замечательную по своей красоте и выразительности форму. М. В. Ломоносов сделал для создания физической химии столько, сколько по силам такому, как он, гиганту научной мысли.

М. В. Ломоносов в своих исследованиях обращался к различным областям физической химии. Но ко всем частным явлениям он подходил с точки зрения своих общих теоретических воззрений. Наиболее глубокой идеей Ломоносова следует признать закон сохранения материи и последовательное применение во всех теоретических рассуждениях идеи сохранения энергии. М. В. Ломоносов придавал огромное значение атомно-моле-

кулярным воззрениям и указывал, что именно химия раньше других наук проникает в область строения вещества. Ввиду этого физика и химия, по мнению М. В. Ломоносова, «так соединены между собою, что одна без другой в совершенстве быть не могут». М. В. Ломоносов впервые установил различие понятий растворения и химического взаимодействия. Критерием этого различения он считал тепловой эффект процесса. Разрушение растворяемого тела ведет к охлаждению, а соединение реагирующих веществ к нагреванию. Эта идея более ста лет удержалась в науке. Представители феодальной власти тогдашней России и особенно иноземцы, вершившие делами в Академии Наук, всемерно тормозили его работу и мешали успеху его начинаний. С глубоким прискорбием читаем мы об этих помехах в статье М. В. Ломоносова «Новый способ наблюдения преломления лучей во всякого рода прозрачных телах» (1760 г.) и в других документах.

Мы чтим память о М. В. Ломоносове не только потому, что он является основателем нашей науки «физической химии». Мы чтим его как гениального ученого, идеи которого и сейчас живут в науке, как глубокого мыслителя, передовое материалистическое мировоззрение которого наложило неизгладимую печать на развитие русской культуры, как пламенного патриота, безраздельно преданного своему народу, верившего в его дарования и в его великое призвание. Творения М. В. Ломоносова перечитываются представителями советской интеллигенции не только потому, что многие его афоризмы сохранили свою полнозвучность до нашего времени — правдивостью, глубиной и яркостью выражения, но также и потому, что мы любим его как народного героя, как деятеля, которому все мы многим обязаны.

Идеи М. В. Ломоносова намного опередили его эпоху и последовательно на протяжении столетия претворялись в жизнь. Преподавание физической химии, как особой научной дисциплины, после М. В. Ломоносова возобновил Н. Н. Бекетов в 1865 г. в Харьковском университете, где читался курс и была создана первая учебная физико-химическая лаборатория. С 1874 г. в Казанском университете чтение обязательного для студентов курса физической химии начал Ф. М. Флавицкий. С 1885 г. преподавание физической химии в Лейпцигском университете начал Оствальд.

В 1876 г. вышел первый печатный курс «Физическая химия» Н. Н. Любавина (том I в 1876, том 2 в 1877 г. СПб). В восьмидесятых годах начинают появляться и в других странах аналогичные книги с названиями «Общая химия» (Оствальд), «Теоретическая химия» (Нернст) и т. д., прежде чем укоренилось название «Физическая химия».

«Наука художествам путь показывает; художества происхождение наук ускоряют. Обои общею пользою согласно служат» (Ломоносов). Развитие химической промышленности способствовало не только развитию преподавания химии, но и развитию научной мысли в этой области. Особенно быстрое развитие физической химии началось во второй половине XIX в. Мощным толчком, обеспечившим успех этого развития, явились такие гениальные открытия, как установление периодического закона Д. И. Менделеевым (1869), появление теории химического строения А. М. Бутлерова (1861), открытие единства агрегатных состояний (откры-

тие критической температуры Д. И. Менделеевым, 1861). Новые величественные обобщения способствовали возобновлению интереса к принципам сохранения материи и энергии, атомного строения вещества, развившимся М. В. Ломоносовым на неподготовленной почве естествознания XVIII в. Особенно важных результатов достигла термодинамика в трудах Клаузиуса, Гельмгольца, Гиббса и вант-Гоффа. Уже в XX в. начинается плодотворное развитие учения о строении вещества на основе работ Д. И. Менделеева, М. Кюри, Резерфорда, Бора и других.

Наша страна является родиной физической химии. Ей принадлежат крупные успехи в развитии этой науки. Вклад дореволюционной русской физической химии в мировую науку обширен и служит предметом гордости советского народа. Но еще большее значение имеют успехи этой науки, достигнутые в нашей стране за годы Советской власти. Великая Октябрьская социалистическая революция, открывшая широкие возможности для развития производительных сил страны, создала невиданные перспективы для прогресса науки и культуры.

В самые первые годы существования Советской власти были основаны крупные исследовательские физико-химические институты (Институт физико-химического анализа и Физико-химический институт им. Карпова), сыгравшие выдающуюся роль в организации и развитии физико-химического исследования в Советском Союзе. Созданные в дальнейшем другие центры физико-химического исследования (Институт химической физики АН СССР, Коллоидно-электрохимический институт, реорганизованный в дальнейшем в Институт физической химии АН СССР, Радиевый институт, Днепропетровский институт физической химии и др.), вместе с ранее организованными институтами, охватили своей деятельностью важнейшие направления физической химии и обеспечили всестороннее развитие этой области науки в нашей стране.

После Октябрьской революции физико-химические исследования широко развернулись в высшей школе. Особенно большую роль в этих исследованиях сыграли кафедры, возглавлявшиеся И. А. Каблуковым, Н. А. Шиловым, А. В. Раковским.

Выдающуюся роль в создании и развитии Советской физической химии сыграл Московский государственный университет им. Ломоносова, в стенах которого работали крупнейшие физико-химики и создавались кадры советской физической химии.

Наряду с Москвой и Ленинградом, за годы Советской власти сложились и окрепли центры физико-химического исследования в Киеве, Днепропетровске, Свердловске, Томске, Горьком, Саратове, Иванове, Тбилиси, Ташкенте, Баку, Ереване и др. В нашей стране физическая химия нашла широкое применение в смежных областях науки (геохимия, металловедение, биохимия, фотохимия и др.).

Используя лучшие традиции и достижения русской физико-химической мысли, советская физическая химия развивалась в постоянной связи с практической жизнью, в постоянном творческом взаимодействии с промышленностью. Советская физическая химия сыграла и играет важнейшую роль в формировании и развитии ряда отраслей промышленности в нашей стране.

Успешному внедрению результатов физико-химических исследований в промышленность способствовало создание многочисленных отраслевых научно-исследовательских институтов, организованных в годы сталинских пятилеток.

За годы Советской власти в нашей стране выросли многочисленные кадры квалифицированных исследователей физико-химиков, способные успешно решать сложные теоретические и практические задачи, выдвигаемые дальнейшим развитием этой области науки и запросами промышленности; выросли и окрепли многочисленные научные школы, работающие в различных областях физической химии.

Для советских физико-химиков, как и для всех ученых нашей страны, руководством в работе стало указание товарища Сталина «не только догнать, но и превзойти в ближайшее время достижения науки за пределами нашей страны». Пятый пятилетний план развития Советского Союза выдвигает перед советскими физико-химиками новые грандиозные задачи, реализация которых еще больше укрепит нашу Родину — оплот передовой науки, служащей интересам народа и борющейся за мир и светлые идеалы всего прогрессивного человечества.

ТЕМПЕРАТУРА И РАСТВОРИМОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

С. С. Чин

Термодинамические соотношения между температурным коэффициентом растворимости и теплотой растворения выводились многими исследователями [1—5]. Однако, поскольку данные по теплотам растворения и коэффициентам активности не являются ни полными, ни точными, мы не можем в настоящее время предсказывать температурный коэффициент растворимости. Поэтому этот вопрос рассматривается в предлагаемой статье с динамической точки зрения.

ОБЩЕЕ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассматривая предшествующие теории кинетического равновесия в насыщенных растворах, все авторы сходятся на том, что растворимость неорганических солей определяется тремя факторами: 1) силами притяжения между ионами, 2) силами притяжения между ионами и диполями воды, 3) тепловым движением частиц. Безусловно, эти факторы зависят от температуры, и их изменение обуславливает изменение растворимости с температурой. Таким образом, зависимость этих факторов от температуры является сложной и взаимосвязанной, и поэтому может оказаться полезным обсуждение ее, что и сделано ниже.

Тепловое движение частиц

Тепловое движение частиц включает в себя тепловое движение ионов и молекул воды. При возрастании температуры тепловое движение частиц усиливается. При усилении теплового движения частиц они труднее удерживаются в кристаллической решетке, где их положение и движение определены, что в общем вызывает тенденцию к увеличению растворимости соли при возрастании температуры.

Степень влияния температуры на растворимость, обусловленная изменением теплового движения частиц, зависит от следующих факторов:

а) Сложность структуры соли. Соль со сложной структурой (как, например, с многоатомными ионами или с большим числом молекул кристаллизационной воды) более чувствительна к изменению температуры, чем простая соль, так как небольшое увеличение теплового движения частиц сильнее уменьшает тенденцию к правильному и направленному расположению частиц в кристаллической решетке для соли первого типа. Из этого ясно, что соль со сложной структурой обычно имеет более низкую точку плавления, чем соль с простой структурой. Таким образом, можно ожидать, что при сравнимых условиях соль первого типа будет иметь больший температурный коэффициент растворения, чем соль второго типа.

б) Притяжение между ионами и притяжение между ионами и водой. Так как ионы в растворах гидратированы, то тепловое движение гидратированных ионов и молекул воды должно быть тесно связано с силами притяжения между ионами и диполями воды. Степень влияния температуры на тепловое движение частиц также зависит от сил притяжения между ионами. Возможно, что при том же самом изменении температуры нельзя так просто изменить тепловое движение частиц при больших силах притяжения между ионами, как при малых.

Влияние притяжения между ионами

Силы притяжения между ионами включают притяжение между противоположно заряженными ионами и отталкивание между одинаково заряженными ионами как в кристалле, так и в растворе, и, кроме того, силы, вызывающие деформацию ионов при наличии окружения.

Для растворимых солей с большой способностью гидратироваться притяжение между ионами, вероятно, почти нейтрализуется силами притяжения между ионами и диполями воды [6]. Кроме того, для таких солей очень малы деформация ионов и коэффициент теплового расширения. Поэтому в таких кристаллах можно пренебречь изменением притяжения между ионами с температурой. Следовательно, можно ожидать, что влияние температуры на растворимость посредством этого фактора не велико благодаря простому изменению притяжения между ионами в растворах.

Для нерастворимых солей обычно наблюдается деформация ионов в кристаллах. С увеличением температуры увеличиваются колебания ионов, вследствие чего изменяется деформация и притяжение между ионами. Следовательно, на температурный коэффициент растворимости таких солей сильно влияет изменение притяжения между ионами как в кристалле, так и в растворе.

Влияние гидратации

С увеличением температуры притяжение между ионами и диполями воды, благодаря увеличению термического возбуждения частиц, всегда уменьшается, и, следовательно, появляется тенденция к уменьшению растворимости соли. Степень влияния температуры, вероятно, может быть пропорциональна способности ионов в кристалле к гидратации. Поэтому суммарное уменьшение гидратирующих сил при увеличении температуры может быть бо́льшим для ионов, обладающих большой способностью к гидратации, и меньшим для ионов, обладающих слабой силой гидратации или частично гидратированных, хотя процент уменьшения может иметь обратный порядок. На основании этого можно понять тот факт, что Na_2SO_4 и $FeSO_4$ (содержащие ионы с большой гидратирующей силой Na^+, Fe^{++}) имеют отрицательные температурные коэффициенты растворения, в то время как K_2SO_4 имеет положительный.

Конечно, величина температурного коэффициента растворимости соли определяется соперничеством и разностью между двумя противоположными тенденциями (т. е. двумя противоположными направлениями влияния температуры): первая при повышении температуры уменьшает растворимость соли благодаря уменьшению силы гидратации, вторая при повышении температуры увеличивает растворимость за счет возрастания теплового движения частиц и уменьшения притяжения между ионами.

Следуя вышеизложенным соображениям, мы исследовали сотни солей при одинаковых температурах. Если растворимость соли выражать как число граммолей безводной соли на 1000 г воды, то можно получить следующие полезные обобщения.

ОБОБЩЕНИЯ

I Температурный коэффициент и растворимость

Прежде чем сравнивать температурные коэффициенты различных солей, рассмотрим следующий вопрос: имеют ли соли с большей растворимостью больший температурный коэффициент? Ответ на него был дан в предыдущей статье [7]: сильные электролиты могут быть поделены на два предельных вида: 1) с большой силой гидратации, 2) с малой силой гидратации или нерастворимые.

1) Растворимости C_{DX}, C_{EY}, C_{FZ} сходных солей DX, EY, FZ первого вида при любой температуре T подчиняются следующим соотношениям:

$$C_{DX} = C_{EY} + k_1 \quad \text{и} \quad C_{DX} = C_{FZ} + k_2.$$

Дифференцируя эти уравнения по T, мы получим

$$\frac{dC_{DX}}{dT} = \frac{dC_{EY}}{dT} \quad \text{и} \quad \frac{dC_{DX}}{dT} = \frac{dC_{FZ}}{dT};$$

следовательно,

$$\frac{dC_{DX}}{dT} = \frac{dC_{EY}}{dT} = \frac{dC_{FZ}}{dT} = \ldots,$$

т. е. температурные коэффициенты всех сходных солей при одной и той же температуре равны и не зависят от их растворимости.

2) Растворимости $C_{DX}, C_{EY}, C_{FZ}, \ldots$ сходных солей DX, EY, FZ второго вида при любой температуре T подчиняются следующим соотношениям:

$$C_{DX} = K_1 C_{EY} \quad \text{и} \quad C_{DX} = K_2 C_{FZ}.$$

Дифференцируя эти уравнения по температуре T, мы получим

$$\frac{dC_{DX}}{dT} = \frac{K_1 dC_{EY}}{dT} \quad \text{и} \quad \frac{dC_{DX}}{dT} = \frac{K_2 dC_{FZ}}{dT}.$$

Исключая из уравнений K_1 и K_2, получим:

$$\frac{1}{C_{DX}} \frac{dC_{DX}}{dT} = \frac{1}{C_{EY}} \frac{dC_{EY}}{dT} \quad \text{и} \quad \frac{1}{C_{DX}} \frac{dC_{DX}}{dT} = \frac{1}{C_{FZ}} \frac{dC_{FZ}}{dT};$$

следовательно,

$$\frac{1}{C_{DX}} \frac{dC_{DX}}{dT} = \frac{1}{C_{EY}} \frac{dC_{EY}}{dT} = \frac{1}{C_{FZ}} \frac{dC_{FZ}}{dT} = \cdots = \text{const},$$

т. е. температурные коэффициенты солей такого вида при одинаковой температуре пропорциональны их растворимостям.

Причины, по которым растворимость сходных солей подчиняется первому или второму правилу, кратко обсуждались в предыдущей статье.

II. Температурный коэффициент и структура солей (температурный коэффициент солей различных видов)

Между температурным коэффициентом растворимости и структурой соли существуют следующие принципиальные зависимости:

Структура ионов

1) Температурный коэффициент растворимости солей, состоящих из ионов, имеющих сложную структуру, больше, чем для солей, содержащих ионы простой структуры, если все остальные условия одинаковы. Например: $NaNO_3$ и $NaCl$ являются безводными солями одинакового валентного типа и содержат одинаковый доминирующий ион Na^+, но соль $NaNO_3$, содержащая анион сложной структуры NO_3, должна иметь больший температурный коэффициент растворимости $\left(\frac{dC}{dT}\text{ при } 20°\text{ C равно } 0{,}094\right)$, чем соль $NaCl$ с простым анионом Cl^- $\left(\frac{dC}{dT}\text{ при } 20°\text{C равно } 0{,}003\right)$ при той же температуре.

Можно принять, что бóльшие трудности для равномерного расположения в кристаллической решетке встретятся для ионов сложной структуры, чем для ионов простой. Эти затруднения могут сильно возрасти для первых при увеличении теплового движения ионов с ростом температуры.

Это обобщение очевидно из рис. 1. Общий температурный коэффициент (dC/dT) сходных между собой солей $NaNO_3$, $NaNO_2$ и $NaClO_3$ равен 0,13

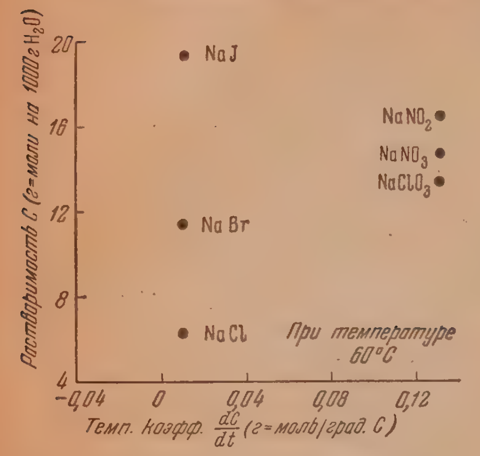


Рис. 1. Растворимость C (г-мол/1000 г H_2O). Температурный коэффициент $\frac{dC}{dT}$ (г-моли на °С). При температуре 60° С

Рис. 2. Растворимость C (г-моли безводной соли на 1000 г H_2O). Температурный коэффициент $\frac{dC}{dT}$ (г-моли на °С). При температуре 0° С

и много больше, чем общий температурный коэффициент $(dC/dT)_{60°}$ сходных между собой солей NaCl, NaBr и NaJ, равный 0,01.

Это же видно и из рис. 2. Соли группы $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (включая $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, всего пять солей) и группы $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (включая $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, всего восемь солей) относятся к 2—1-валентному типу и содержат шесть молекул кристаллизационной воды и одинаковые или сходные доминирующие ионы Co^{++}, Ni^{++} и т. п. Коэффициент dC/dT для первой группы с многоатомными анионами NO_3^-, ClO_3^- равен 0,039 при 0°С и превышает таковой для группы галоидных солей, равный при 0°С 0,033.

Число молекул кристаллизационной воды

2) Температурный коэффициент растворимости гидратированных солей обычно больше, чем для безводных; и чем больше кристаллизационной воды содержит соль, тем выше температурный коэффициент, если остальные факторы (валентный тип, доминирующий ион, структура ионов) являются одинаковыми.

Вещество	Растворимость C (граммолей безводной соли на 1000 г H_2O)	$\frac{dC}{dT}$ при 30° С
$Na_2SeO_4 \cdot 10 H_2O$	4,16	0,25
$Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$	2,88	0,24
$Na_2SO_4 \cdot 7 H_2O$	2,83*	0,08
$Na_2SO_3 \cdot 7 H_2O$	2,80	0,08
$Na_2MoO_4 \cdot 7 H_2O$	3,22	0,0063
$Na_2WO_4 \cdot 2 H_2O$	2,56	0,0065
Na_2SO_4	3,54*	—0,020
Na_2SeO_4	—	—

* Метастабильный раствор.

Это подтверждается приведенной таблицей и рис. 3.

Ионы гидратированных солей уже частично гидратированы и поэтому обнаруживают меньшее сродство к воде, чем ионы безводных солей. Поэтому степень уменьшения гидратирующей силы может быть меньше для гидратированной соли. Кроме того, структура соли с большим числом молекул кристаллизационной воды будет, ве-

роятно, более сложной и восприимчивой к увеличению возбуждения частиц с повышением температуры. Эти причины могут объяснить больший температурный коэффициент растворимости гидратированных солей.

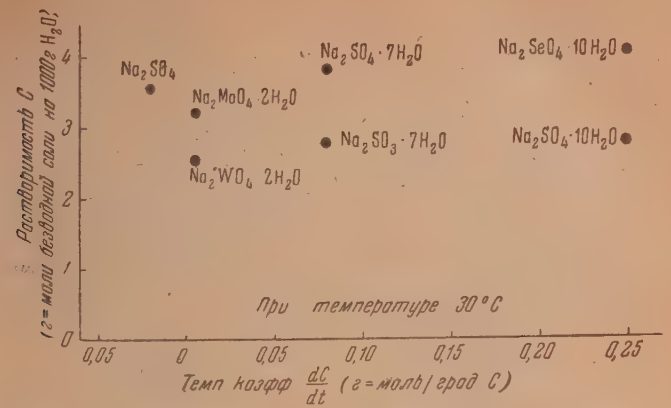


Рис. 3. Растворимость C (г-моли безводной соли на 1000 г H_2O). Температурный коэффициент $\frac{dC}{dT}$ (г-моли на °С). При температуре 30° С

Валентный тип

3) Если принять остальные факторы одинаковыми, то температурный коэффициент растворимости солей меняется в зависимости от валентного типа соли следующим образом:
$\frac{dC}{dT}$ для 2—2-валентного типа $< \frac{dC}{dT}$ для 2—1- или 1—2-валентного типа $< \frac{dC}{dT}$ для 1—1-валентного типа.

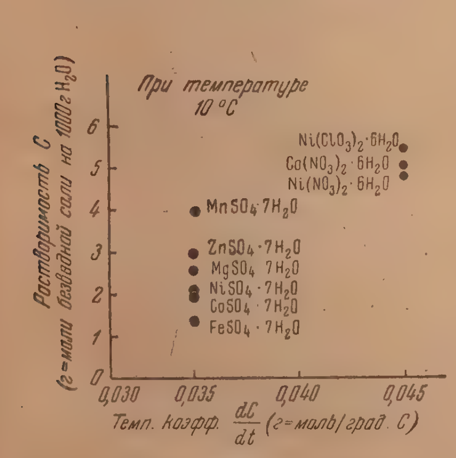


Рис. 4. Растворимость C (г-моли безводной соли на 1000 г H_2O). Температурный коэффициент $\frac{dC}{dT}$ (г-моли на °С). При температуре 10° С

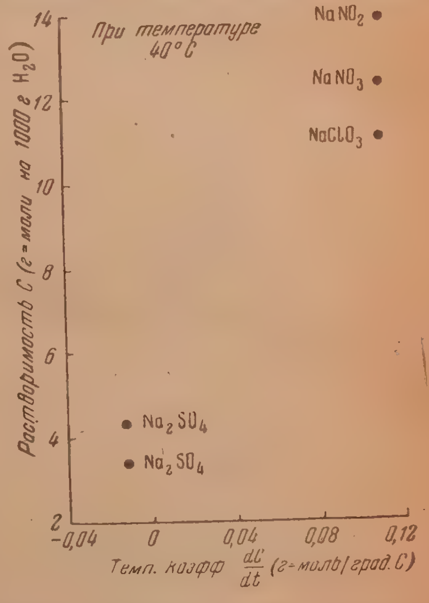


Рис. 5. Растворимость C (г-моли на 1000 г H_2O). Температурный коэффициент $\frac{dC}{dT}$ (г-моли на °С). При температуре 40° С

Из этого можно заключить, что увеличение валентности ионов ведет не только к увеличению их гидратирующей силы, но и вызывает также большее притяжение между ионами как в кристалле, так и в растворе.

Оба эффекта ведут к тому, что соль более высокого валентного типа имеет меньший температурный коэффициент растворимости, как это было показано при общем рассмотрении вопроса.

Нельзя найти для сравнения какие-либо соли, принадлежащие к различным валентным типам, но со сходными доминирующими ионами и одинаковой структурой. Однако для рассмотрения можно подобрать много примеров, в которых условия будут близкими и сравнимыми. Так, например, соли группы $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (включая $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и т. д., всего шесть солей) и группы $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ имеют одинаковые доминирующие ионы Co^{++}, Ni^{++} и т. д. и близкое число молекул кристаллизационной воды. $\left(\frac{dC}{dT}\right)_{10°}$ для группы $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ равен 0,035, а для группы $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $\left(\frac{dC}{dT}\right)_{10°} = 0{,}045$, т. е. больше, как это показано на рис. 4. Как можно видеть на рис. 5, $\left(\frac{dC}{dT}\right)_{40°}$ для группы Na_2SO_4 равен — 0,012, тогда как $\left(\frac{dC}{dT}\right)_{40°}$ для группы $NaNO_3$ равен + 0,11.

Сходство доминирующих ионов

4) Температурные коэффициенты растворимости различаются обычно для солей, имеющих несходные доминирующие ионы; температурный коэффициент растворимости часто меньше у солей, имеющих доминирующий ион с большей гидратирующей силой, если остальные факторы равны.

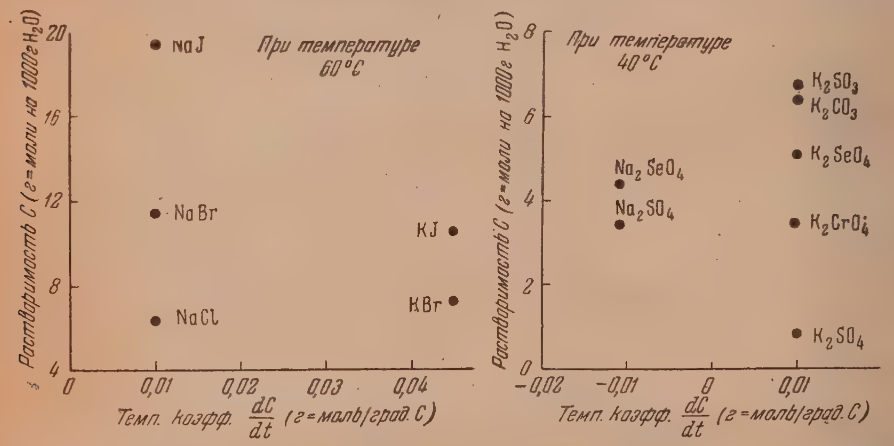


Рис. 6. Растворимость C (г-моли на 1000 г H_2O). Температурный коэффициент $\frac{dC}{dT}$ (г-моли на °С). При температуре 60° С

Рис. 7. Растворимость C (г-моли на 1000 г H_2O) Температурный коэффициент $\frac{dC}{dT}$ (г-моли на °С). При температуре 40° С

Как видно из рис. 6, $\left(\frac{dC}{dT}\right)_{60°}$ для группы NaJ равен 0,01, а для группы KJ — 0,045, хотя все соли относятся к валентному типу 1—1 и обладают одинаковой структурой. Аналогично на рис. 7 $\left(\frac{dC}{dT}\right) = -0{,}011$ для солей группы Na_2SO_4 и $\left(\frac{dC}{dT}\right) = 0{,}01$ для солей группы K_2SO_4, хотя все соли безводные, относятся к 1—2-валентному типу и обладают сходной структурой.

Для проверки изложенных обобщений использовано большое число данных, взятых из [8], и доказано, что эти обобщения являются точными и почти без исключений оправдываются для неорганических солей при

различных температурах. Температурный коэффициент $\frac{dC}{dT}$ может быть получен непосредственно по наклону кривой растворимости.

Предложенные обобщения могут применяться для предсказания температурного коэффициента растворимости неизвестных солей путем рассмотрения и сравнения влияния всех факторов: валентного типа, центральных ионов, структуры ионов и числа содержащихся молекул кристаллизационной воды.

Графическое изображение

Изложенные выше обобщения отчетливо видны на графике зависимости растворимости от температуры. Кривые, нанесенные сплошными линиями, изображают растворимости солей первого типа, температурные коэффициенты которых одинаковы при данной температуре для сходных

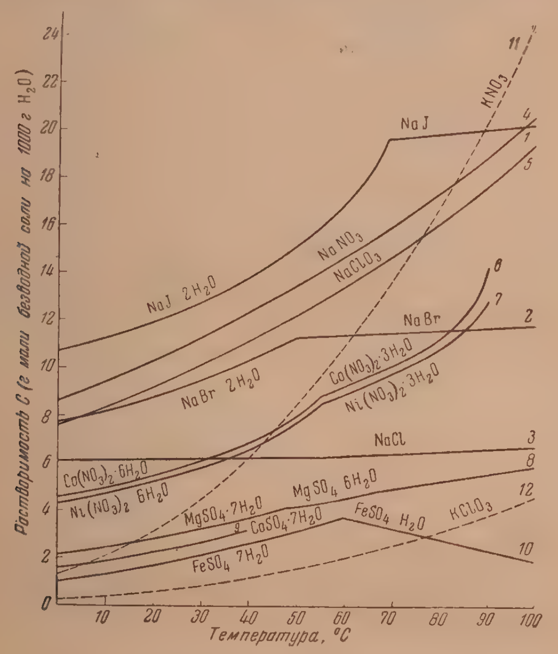


Рис. 8. Растворимость C (г-моли безводной соли на 1000 г H_2O). Температура °C

солей. Кривые, нанесенные пунктирными линиями, изображают растворимости солей второго типа, температурные коэффициенты которых пропорциональны растворимостям для сходных солей.

Обобщение II—1) демонстрируется различным наклоном кривых *1*, *2*, *3* и кривых *4*, *5*; обобщение II—2) видно из существования точек пергиба на кривых *1*, *2*, *8* и *10* и т. д.; обобщение II—3) видно из различия наклонов кривых *6*, *7* и *8*, *9*, *10*; обобщение II—4) проявляется на кривых *4* и *11* или *5* и *12*.

Предлагаемый график имеет большие преимущества перед графиками «температура — растворимость», помещаемыми в учебниках химии, из которых студенты не получают обычно ничего кроме неясной идеи о том, что растворимость изменяется с температурой, поскольку растворимость солей на старых графиках обычно выражается в граммах соли на 100 г воды.

Можно надеяться что предложенный новый график заменит старую форму в учебниках химии, так как облегчит понимание сложных соотношений между температурой и растворимостью.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены соотношения между температурой и растворимостью неорганических солей на основании динамических соображений относительно притяжения между ионами, гидратации и теплового движения частиц. Получен и подтвержден экспериментальными данными ряд обобщений относительно связи температурного коэффициента растворимости: 1) со структурой ионов, 2) с числом молекул кристаллизационной воды, 3) с валентным типом, 4) со сходством доминирующих ионов.

В заключение предложен новый вид графика «температура—растворимость», выражающий эти обобщения различными типами кривых растворимостей.

Автор выражает глубокую благодарность профессору Д. К. Ву за его ценные предложения и помощь.

Химическое отделение Университета
Ханькоу, Китай

Поступила
14.VI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Познер, Журн. физ. химии, 20, 213, 1946.
2. A. T. Williamson, Trans. Farad. Soc., 40, 421, 1944.
3. A. V. Butler, Journ. Chem. Soc., 113, 1926.
4. P. Mondain—Monval C. R., 178, 1164, 1924.
5. R. T. Hardman, I. R. Partington, Journ. Chem. Soc., 99, 1769, 1912.
6. Fiock, Rodebush, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 2522, 1926.
7. С. С. Чин, Журн. физ. химии, 26, 960, 1952.
8. International Critical Tables.

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

Б. В. Ерофеев и И. И. Смирнова

Перманганат калия представляет собой один из первых объектов, исследовавшихся в работах по изучению кинетики термического распада твердых веществ [1—3], и с тех пор исследовался в этом отношении, повидимому, больше, чем какое-либо другое вещество. Тем не менее перманганат калия заслуживает дальнейшего изучения ввиду спорности представлений о механизме его распада, развивавшихся английскими исследователями [3]. Уже в работе Хиншельвуда и Боуэна [1] был отмечен характерный автокаталитический ход изменения скорости реакции со временем. Причины, обуславливающие первоначальное возрастание скорости, по Хиншельвуду и Боуэну, состоят в самораздроблении кристаллов перманганата калия в начальном периоде реакции. С. З. Рогинский и Шульц [2] изучали влияние на скорость разложения перманганата калия различных добавок и считали, что начальное самоускорение является результатом автокаталитического действия образующихся твердых продуктов реакции.

Однако в их работе отсутствует подробный кинетический анализ, который достаточно убедительно показывал бы, что реакция на всем ее протяжении идет на поверхности раздела перманганата калия и твердых продуктов реакции.

Точку зрения Хиншельвуда и Боуэна недавно подробно развили Проут и Томпкинс [3]. Последние исследователи сопоставили наблюдаемое под микроскопом дробление кристаллов в ходе процесса разложения с параллельно идущим увеличением степени разложения и пришли к заключению, что ускорение реакции является следствием роста поверхности кристаллов в результате дробления. Они вывели уравнение, описывающее кинетику разложения, исходя из этого предположения. Полученное ими уравнение имеет вид:

$$\frac{p}{(p_f - p)} = e^{k(t-t_m)}, \tag{1}$$

где p — давление в момент времени t, p_f— давление в конце реакции, t_m— время достижения максимума скорости и k — постоянная, имеющая различное значение для начальной и конечной стадий разложения.

Проверяя применимость уравнения (1), написанного в логарифмической форме, к экспериментальным данным

$$\lg \frac{p}{(p_f - p)} = kt + c, \tag{2}$$

Проут и Томпкинс получали при нанесении на графиках $\lg \frac{p}{(p_f - p)}$ по t две прямые с различными углами наклона, переходящие друг в друга в точке, примерно соответствующей достижению максимума скорости. Ввиду различий в наклоне логарифмических кривых до максимума скорости и после такового Проут и Томпкинс были вынуждены объяснить при-

менимость уравнения (1) к конечной части кривой, исходя из других соображений, чем при рассмотрении применимости того же уравнения (1) к первой половине кривой. Именно, для второй части кинетической кривой они выводят уравнение (1), исходя из представлений об автокаталитическом действии твердых продуктов реакции.

Уже одно это обстоятельство — необходимость двух совершенно различных исходных предположений для объяснения применимости уравнения (1), с одной стороны, к первой половине кривой, а с другой, ко второй — показывает неудовлетворительность концепции Проута и Томпкинса. Кроме того, качественный параллелизм между степенью дробления кристаллов и долей прореагировавшего вещества в первой половине реакции может рассматриваться таким образом, что увеличение степени дробления кристаллов является следствием прогрессирующей реакции; иначе говоря, дробление есть побочное явление, которое не имеет значения для процесса самоускорения реакции. Гипотеза Проута и Томпкинса находится в противоречии с подтвержденным ими самими фактом, согласно которому преднамеренное дробление кристаллов перманганата калия перед опытом не меняет характера кинетических кривых.

Проут и Томпкинс высказывают предположение, что выдвинутое ими объяснение самоускорения может иметь общее значение, т. е. что его можно распространить и на другие реакции термического распада твердых веществ. Поэтому представлялось необходимым подробно исследовать кинетику термического распада перманганата калия и выяснить, насколько кинетика этой реакции может быть описана с другой точки зрения [5], а именно, с точки зрения теории возникновения и роста ядер реакции. В нашей предыдущей работе [6] было показано, что кинетика термического распада неперекристаллизованного перманганата калия может быть достаточно удовлетворительно описана уравнением Колмогорова—Ерофеева, которое основано на представлении о возникновении и росте ядер реакции.

Это уравнение имеет вид:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \tag{3}$$

где α — доля прореагировавшего вещества, t — время, а k и n — постоянные. Оказалось, что $n \approx 2$, что соответствует представлению о начале реакции по всей поверхности отдельных граней кристаллов.

В настоящей статье излагаются новые результаты нашего исследования кинетики этой реакции, проведенного на раздробленном и нераздробленном препаратах перекристаллизованного перманганата калия.

Экспериментальная часть

Кинетика термического распада перманганата калия исследовалась нами в высоковакуумной установке, описанной раньше [4]. Реакционная трубка из молибденового стекла закрывалась сверху пришлифованным колпачком, через который были пропаяны электрические вводы с крючками на нижних концах; к ним на тонкой проволочке подвешивалась тонкостенная стеклянная ампулка, содержащая навеску перманганата калия. В момент начала опыта через электровводы пропускался ток, в результате чего проволочка, на которой держалась ампулка, перегорала, и ампулка падала на дно реакционной трубки, нагретой до температуры опыта, после чего начинались отсчеты давления по манометру Мак-Леода. Нагревание реакционной трубки производилось при помощи электрической печи, имевшей вблизи нагревательной обмотки платиновый термометр сопротивления, служивший датчиком для тиратронного терморегулятора. При помощи применявшегося тиратронного терморегулятора удавалось поддерживать температуру опыта с точностью $\pm$ 0,5° С. Манометр Мак-Леода перед впайкой в установку был тщательно прокалиброван. Объем капилляра определялся посредством наполнения его определенным количеством ртути и последующим замером длины столбика ртути на компараторе Цейса. Путем последовательных наполнений ртутью капилляра на различную глубину были определены значения объема капилляра до различных точек миллиметровой шкалы, нанесенной на капилляре при помощи делительной машины.

На основании этих измерений была составлена кривая поправок, автоматически учитывающая как неточности самой шкалы, нанесенной на капилляре и неравномерность диаметра капилляра, так и отсутствие строго цилиндрической формы вблизи запаянного конца капилляра. Общий объем манометра Мак-Леода определялся путем взвешивания ртути. Объем реакционной части высоковакуумной установки определялся путем выпускания в откачанную до 10^{-6} мм рт. ст. установку воздуха запертого при известном давлении в шарике манометра Мак-Леода и последующего замера давления. Найденный таким образом объем установки (среднее значение из двух определений) был равен 2941 мл. Это значение объема установки применялось при вычислении числа молей кислорода, выделявшегося при разложении.

Перед каждым опытом, как правило, проверялось «натекание» в установке. Оно часто составляло всего 10^{-7} мм/мин и во всяком случае не превышало $5 \cdot 10^{-6}$ мм/мин.

Возможная ошибка в замере давления (в результате натекания) могла быть наибольшей в конце опытов, но и в этом случае она не превышала 0,5% и в редких случаях могла достигать 1%.

Опыты велись до тех пор, пока давление газа в установке не становилось постоянным в пределах точности измерения давления. Измерение температуры производилось термометром, помещавшимся в реакционной трубке; непосредственные отсчеты по термометру исправлялись на выступающий столбик ртути.

Препарат перманганата калия, использованный для опытов, представлял собой чистый для анализа препарат. Он был предварительно перекристаллизован. Опыты велись с кристаллами, во-первых, в том виде, как они были получены после перекристаллизации, а во вторых, с кристаллами, тщательно измельченными в агатовой ступке.

Результаты всех опытов пересчитывались на навеску в 1 г.

Результаты опытов

Количество кислорода, выделившегося в наших опытах при разложении перманганата калия, находится в согласии с данными других авторов и соответствует в основном стехиометрическому уравнению*:

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2. \quad (4)$$

Основные данные опытов по кинетике термического распада перманганата калия представлены в табл. 1 (нерастертый препарат) и табл. 2 (растертый препарат). Нумерация опытов дана в той последовательности, как они проводились.

Таблица 1

Основные данные по кинетике термического распада нерастертого перманганата калия

№ опыта	T °C	g навеска $KMnO_4$ в мг	p_∞ конечное давление кислорода в мм рт. ст.	t_m время достиж. макс. скорости в мин.	$\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_m$ максимальная скорость	α_m доля вещества, разложившегося к моменту достижения макс. скорости
14	211,5	37,6	0,836	118	0,0160	0,210
15	211,5	36,5	0,818	135	0,0132	0,415
11	216,8	35,2	0,747	88	0,0212	0,455
12	216,8	32,8	0,730	103	0,0172	0,485
13	216,8	35,0	0,770	99	0,0200	0,455
9	222,0	40,3	0,908	67	0,0272	0,500
10	222,0	36,3	0,793	58	0,0312	0,480
16	227,0	39,0	0,854	50,4	0,0416	0,508
17	227,0	36,6	0,807	46,4	0,0516	0,430

О воспроизводимости опытов можно судить по следующим данным. Среднее значение отношения $\frac{p_\infty}{g}$ составляет для опытов с нераздробленным препаратом 22,03±0,28, а для раздробленного 22,04±0,33. Коле-

* Количество выделяющегося кислорода в наших опытах, как и в опытах других исследователей, было несколько больше чем $^1/_2$ моля O_2 на моль перманганата калия.

Таблица 2

Основные данные по кинетике термического распада раздробленного перманганата калия

№ опыта	T °C	g навеска $KMnO_4$ в мг	p_∞ конечное давление кислорода в мм рт. ст.	t_m время достиж. макс. скорости в мин.	$\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_m$ максимальная скорость	α_m доля вещества, разложившегося к моменту достижения макс. скорости
24	211,5	38,4	0,844	136	0,0120	0,5[illegible]5
25	211,5	39,4	0,858	126	0,0131	0,472
22	216,8	39,0	0,855	88	0,0169	0,477
23	216,8	40,2	0,862	108	0,0159	0,563
21	222,0	39,0	0,853	62	0,0272	0,496
18	227,0	41,5	0,944	50	0,0300	0,460
19	227,6	45,9	1,037	46	0,0350	0,579

бания этого отношения, повидимому, связаны с неточностью измерения давления и возможными ошибками вследствие адсорбции и десорбции газов на стенках аппаратуры, а также вследствие выделения газов из смазки шлифов («натекание»).

Как мы видим, все эти ошибки вместе взятые не ведут к ошибке, большей чем 1—1,5%. Несколько большие ошибки имеются в собственно кинетических измерениях, о чем можно судить на основании рис. 1, на котором нанесены экспериментальные данные для опытов с нерастертым и растертым препаратами. Как видно из этого рисунка, хотя ход кривых, показывающих изменение давления кислорода со временем, в параллельных

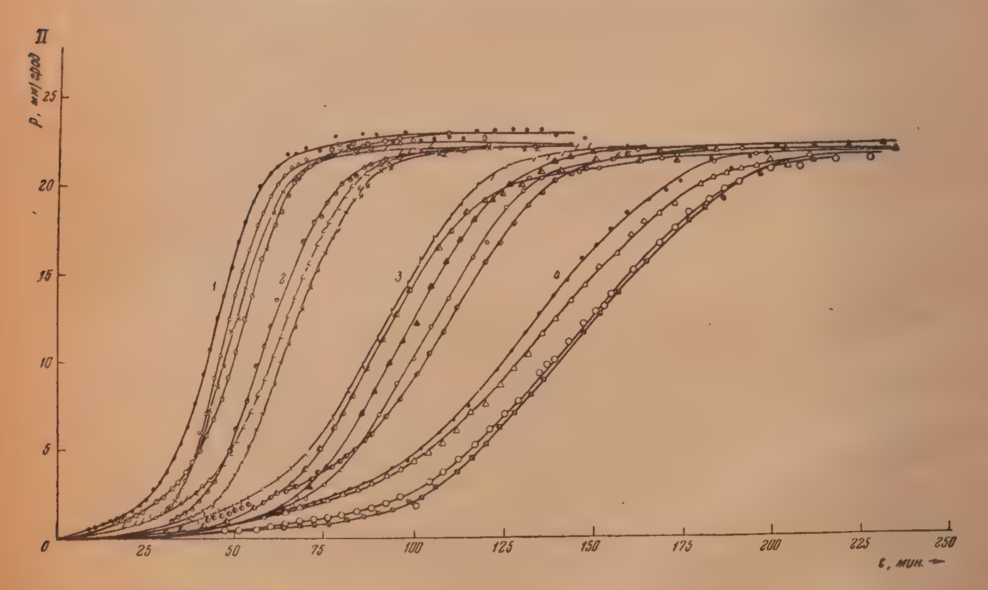


Рис. 1. Кривые зависимости давления от времени. Опыты с нерастертым и растертым препаратом перманганата калия: *1* — 227° С. ◐ — опыт 19 (растертый), 227,6° С; ○ — опыт 17 (нерастертый), 227° С; × — опыт 16 (нерастертый), 227° С; ◇ — опыт 18 (растертый), 227° С. *2* — 222° С: ○ — опыт 10 (нерастертый); Δ — опыт 21 (растертый); × — опыт 9 (нерастертый). *3* — 216,8° С: < — опыт 22 (растертый); △ — опыт 11 (нерастертый), ▲ — опыт 12 (нерастертый); ○ — опыт 13 (нерастертый). □ — опыт 23 (растертый). *4* — 211,5° С: ◐ — опыт 25 (растертый); △ — опыт 24 (растертый); ◇ — опыт 15 (нерастертый); ⊙ — опыт 14 (нерастертый)

опытах при приблизительно одинаковых навесках в большинстве случаев и совпадает в достаточно удовлетворительной степени, все же в некоторых опытах (см. кривые рис. 1 при 216, 8°С) расхождения достигают 25%. Подобные расхождения являются частыми в случае реакций твердых веществ и объясняются тем, что в силу гетерогенности изучаемых объектов отдельные навески одного и того же препарата отличаются по распределению отдельных частиц по размерам, а сравнительно небольшие изменения в свойствах поверхности сильно сказываются на кинетике вследствие чувствительности процессов возникновения начальных центров реакции к различного рода нарушениям поверхности.

Общий ход кривых на рис. 1 показывает, что разложение перманганата калия является типичной самоускоряющейся реакцией. При этом

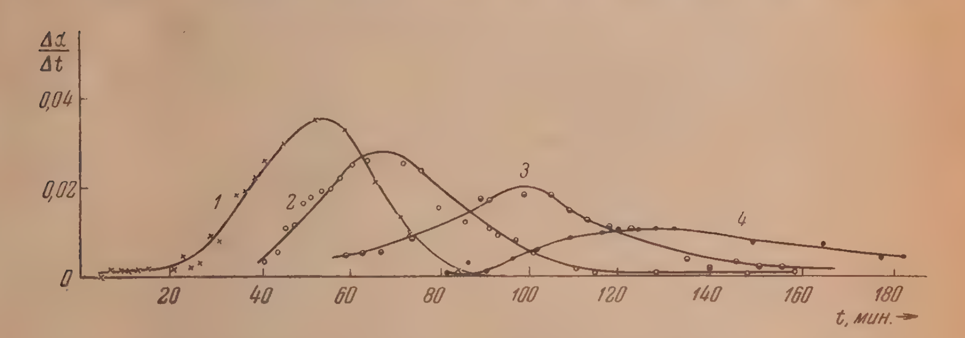


Рис. 2. Кривые зависимости скорости разложения от времени. Опыты с нерастертым препаратом. Кривая 3 опыта 12 сдвинута влево по оси абсцисс на 4 мин. 1 — опыт 16, 227°С; 2 — опыт 9, 222°С; 3 — опыт 12, 216, 8°С; 4 — опыт 14, 211,5°С

растирание препарата в агатовой ступке не приводит к каким-либо существенным изменениям в ходе кинетических кривых. Из этого рисунка видно, что отличия кривых для растертого препарата от кривых нерастертого препарата в общем не превышают расхождений между параллельными кривыми для каждого из этих препаратов в отдельности. Кривая для опыта 19 с растертым препаратом идет несколько выше других трех кривых для опытов, проведенных при 227°, несомненно в результате того, что в этом опыте температура была несколько выше (227,6° вместо 227°С).

Таким образом, растирание препарата не ведет к сколько-нибудь существенному изменению кинетики термического распада перманганата калия. Следует отметить, что небольшое различие наблюдается в начальной стадии (индукционный период), где скорость реакции для растертого препарата несколько выше, чем для нерастертого. При изображении экспериментальных данных в виде зависимости скорости $\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t} = \frac{1}{p_\infty}\frac{\Delta p}{\Delta t}\right)$ от времени как для одного, так и для другого препарата получались кривые, имеющие вид, характерный для кинетики реакций с участием твердых веществ. Типичные кривые этого рода представлены на рис. 2 для нерастертого препарата и на рис. 3 для растертого.

Ход кривых на этих рисунках показывает, что растирание препарата ведет к более энергичному самоускорению реакции разложения. Растирание препарата не приводит к каким-либо дополнительным максимумам. Максимум скорости для обоих препаратов возрастает с температурой и достигается быстрее (на рис. 3 сдвиг влево). Разложение в максимуме достигает для нерастертого препарата 41—50%, а для растертого — 46—58%.

На рис. 4 и 5 кривые разложения для проверки применимости уравнения Колмогорова — Ерофеева представлены в координатах

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] \text{ и } \lg t, \text{ где } \alpha = \frac{p}{p_\infty}.$$

Из этих рисунков видно, что почти весь ход реакции разложения описывается уравнением (3), поскольку экспериментальные точки, соответствующие основной части реакции, хорошо ложатся на прямые. Точки,

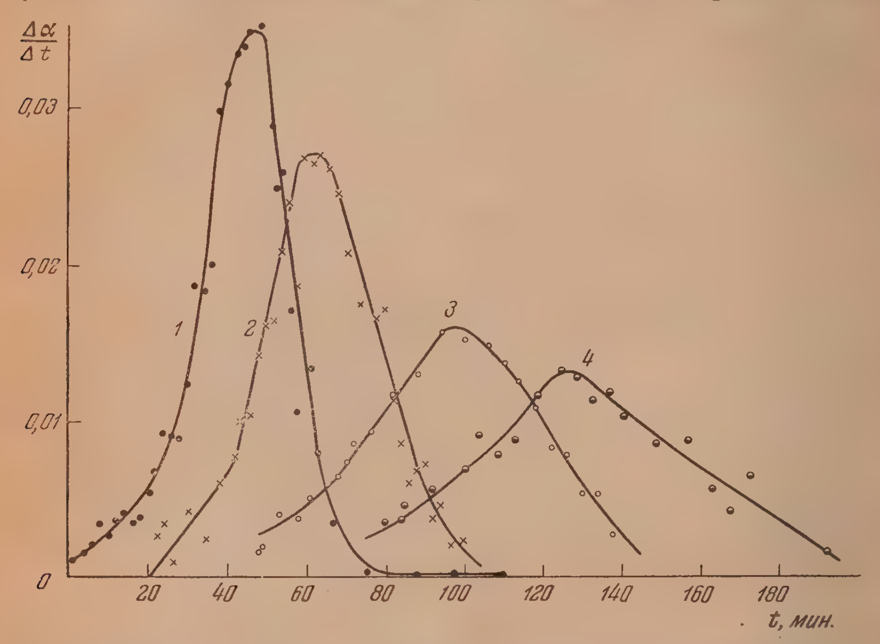


Рис. 3. Кривые зависимости скорости разложения от времени. Опыты с растертым препаратом. Кривая *3* опыта 23 сдвинута влево по оси абсцисс на 12 мин., а кривая *4* опыта 25 — на 4 мин. *1* — опыт 19; 227°С. *2* — опыт 21; 222°С. *3* — опыт 23; 216,8°С. *4* — опыт 25; 211,5°С

соответствующие начальной части опытов, не укладываются на общую прямую. Эти точки соответствуют разложению на 3—8% для нерастертого препарата и на 2—17% для растертого препарата. Через точки на рис. 4 и 5 проведены прямые, по которым вычислены значения n, входящего в уравнение (3). Кроме того, значения n вычислялись из максимальной скорости по формуле:

$$n = 1 + \frac{\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_m t_m}{(1-\alpha_m)}, \tag{5}$$

где индекс m показывает, что величины относятся к моменту достижения максимальной скорости. Значения n вместе с другими данными для опытов приводятся в табл. 3 для нерастертого препарата и в табл. 4 для растертого. Значения $\lg k$ рассчитывались по формуле:

$$\lg k = \lg[-\lg(1-\alpha)] - n \lg t, \tag{6}$$

где для n принималось целочисленное значение (см. ниже). Приведенные в табл. 3 и 4 величины представляют среднее из значений $\lg k$, высчитанных для отдельных экспериментальных точек каждого опыта.

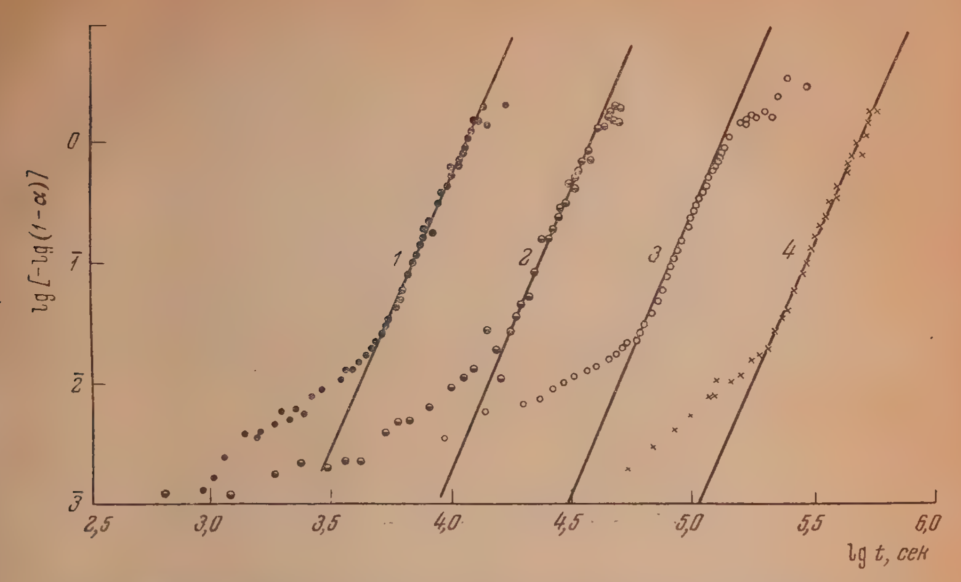


Рис. 4. Зависимость lg [— lg(1 — α)] от lg *t*. Опыты с нерастертым препаратом. Кривые *3*, *2*, *4* опытов 9,12 и 16 сдвинуты влево по оси абсцисс соответственно на 1,7; 0,7 и 2,1 единиц масштаба. *1* — опыт 14; 211,5°С. *2* — опыт 12; 216,8°С. *3* — опыт 9; 222°С. *4* — опыт 16; 227°С

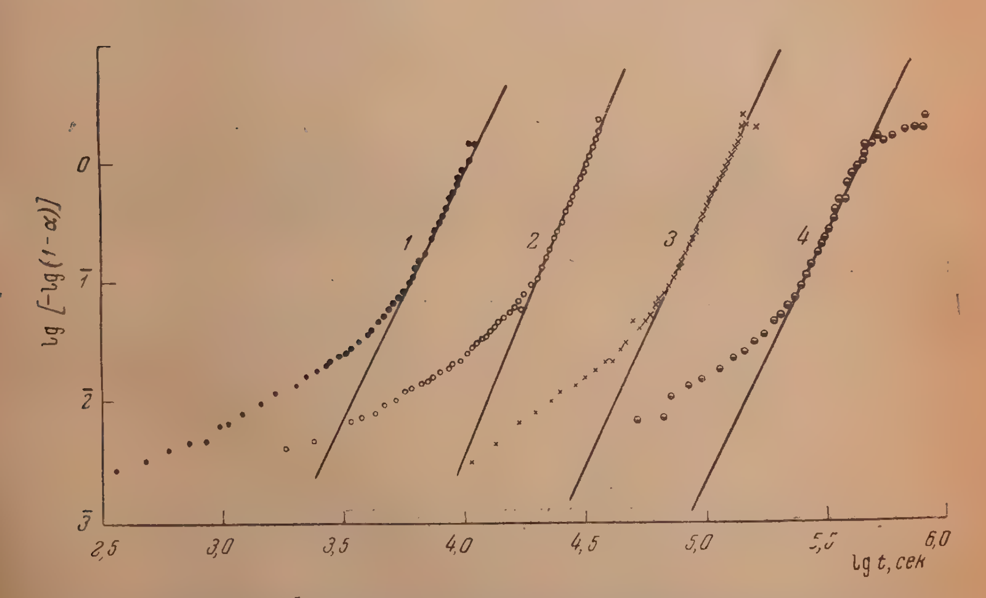


Рис. 5. Зависимость lg [— lg (1 — α)] от lg *t*. Опыты с растертым препаратом. Кривые *4*, *3*, *2* опытов 19, 21 и 23 сдвинуты вправо по оси абсцисс соответственно на 2,1; 1,4 и 0,7 единиц масштаба. *1* — опыт 25; 211,5°С. *2* — опыт 23; 216,8°С. *3* — опыт 21; 222°С. *4* — опыт 19; 227,6°С

Таблица 3

Кинетические константы и пределы применимости уравнения (3) для опытов с нерастертым препаратом

№ опыта	T °C	n граф.	n цел. чис.	n по ф-ле (5)	lg k	Нижн. пред. примен. ур-ния (3) в %	Верхн. предел. примен. ур-ния (3) в %
14	211,5	4,51	4	3,40	—16,346	7,1	93,7
15	211,5	4,33	4	4,07	—16,275	8,4	88,8
11	216,8	4,12	4	4,42	—15,480	3,6	88,2
12	216,8	4,70	5	4,65	—19,337	4,0	86,5
13	216,8	4,72	5	4,60	—19,428	5,4	88,8
9	222,0	4,58	5	4,64	—18,543	5,9	93,7
10	222,0	4,62	5	4,48	—18,232	3,7	92,8
16	227,0	4,47	5	5,26	—17,816	5,3	90,4
17	227,0	4,88	5	5,21	—17,799	5,3	90,0

Таблица 4

Кинетические константы и пределы применимости уравнения (3) для опытов с растертым препаратом

№ опыта	T °C	n граф.	n цел. числ.	n по ф-ле (5)	lg k	Нижн. пред. прим. ур-ния (3) в %	Верхн. пред. примен. ур-ния (3) в %
24	211,5	3,96	4	4,51	—16,133	13,4	98,8
25	211,5	4,12	4	4,13	—16,045	16,7	98,4
22	216,8	4,23	4	3,84	—15,425	12,9	99,0
23	216,8	4,34	4	4,94	—15,685	1,92	99,0
21	222,0	4,21	4	4,35	—14,781	2,7	99,6
18	227,0	3,96	4	3,78	—14,469	16,3	97,9
19	227,6	3,94	4	4,82	—14,180	15,7	95,9

В табл. 3 и 4 указаны также целочисленные значения, ближайшие к найденным на опыте величинам n. В случае нерастертого препарата теоретическое (целочисленное) значение оказывается равным 5 и лишь в некоторых опытах 4. Для растертого препарата целочисленное значение n равно 4.

Из этих таблиц видно, что воспроизводимость величин n и $\lg k$ является довольно удовлетворительной. В столбцах 7 и 8 этих таблиц приведены пределы применимости уравнения (3), в которых наблюдается прямолинейная зависимость между $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ и $\lg t$ в соответствии с уравнением (3).

Обсуждение результатов

Исследование применимости уравнения Колмогорова — Ерофеева (3) показывает, что оно хорошо соответствует найденному на опыте ходу большей части разложения нерастертого и растертого перманганата калия в интервале исследованных температур (211,5 — 227,6°C).

Дополнительным подтверждением этого является вычисление значений α из $\lg k$ и целочисленного значения n. Результаты таких вычислений приведены на рис. 6 (нерастертый препарат) и рис. 7 (растертый препарат). Как видно, экспериментальные точки хорошо ложатся на теоретические кривые.

По Б. В. Ерофееву [5] в случае ядер реакции, растущих (из отдельных точек на поверхности кристалла) в трех направлениях, $n = \sigma + 3$, где σ — число последовательных стадий в процессе образования начального центра. Величина показателя n, равная четырем в случае растертого препарата, свидетельствует об одностадийности процесса образования начальных центров реакции. В опытах с нерастертым препаратом n в боль-

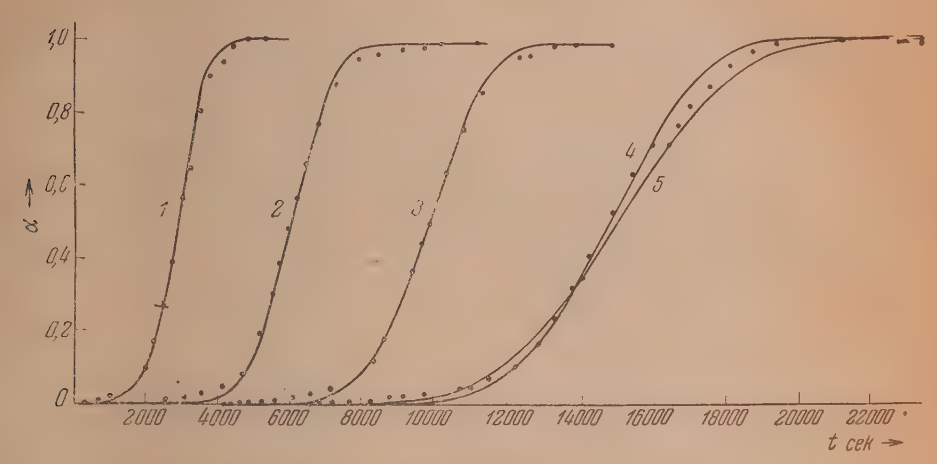


Рис. 6. Вычисленные кривые зависимости α от t с нанесенными опытными точками. Нерастертый препарат. Кривые 2, 3, 4 опытов 9, 12 и 14 сдвинуты вправо по оси абсцисс на $2\cdot10^3$, $4\cdot10^3$ и $6\cdot10^3$ сек. соответственно. Опыт 9; кривая 2, 222°С: $\alpha = 1 - \exp(-6{,}59\cdot10^{-19}\ t^5)$; опыт 12; кривая 3, 216,8°С: $\alpha = 1 - \exp(-1{,}059\cdot10^{-19}\ t^5)$, опыт 14, кривая 5, 211,5°С ($n = 4$): $\alpha = 1 - \exp(-1{,}038\cdot10^{-16}\ t^4)$; опыт 14; кривая 4, 211,5°С ($n = 5$): $\alpha = 1 - \exp(-1{,}368\cdot10^{-20}\ t^5)$; опыт 16; кривая 1, 227°С: $\alpha = 1 - \exp(-3{,}52\cdot10^{-18} t^5)$

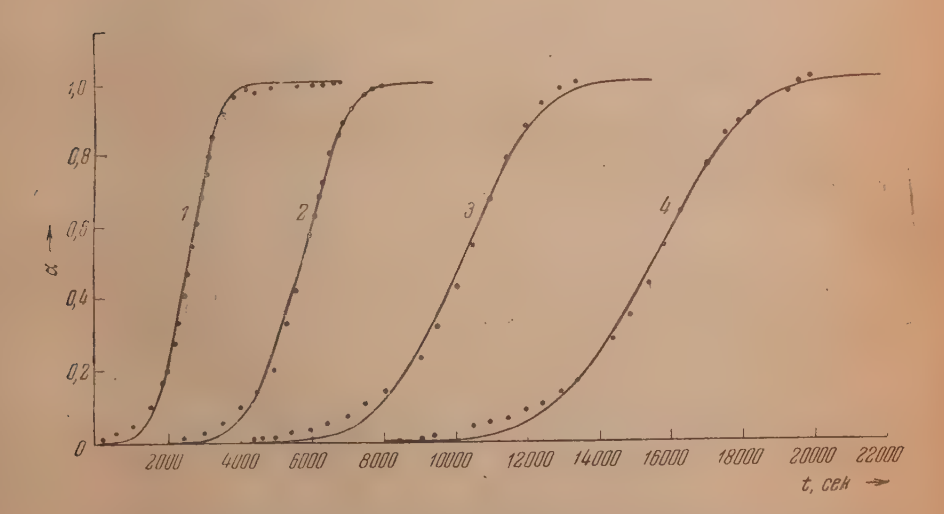


Рис. 7. Вычисленные кривые зависимости α от t с нанесенными опытными точками. Растертый препарат. Кривые 2, 3, 4 опытов 21, 23 и 25 сдвинуты вправо по оси абсцисс на $2\cdot10^3$, $4\cdot10^3$, и $8\cdot10^3$ сек. соответственно. Опыт 19; кривая 1, 227°С: $\alpha = 1 - \exp(-1{,}521\cdot10^{-14}\ t^4)$; опыт 21; кривая 2, 222°С : $\alpha = 1 - \exp(-3{,}81\cdot10^{-15}\ t^4)$; опыт 23; кривая 3, 216,8°С: $\alpha = 1 - \exp(-4{,}75\cdot10^{-16}\ t^4)$; опыт 25; кривая 4, 211,5°С: $\alpha = 1 - \exp(-2{,}075\cdot10^{-16}\ t^4)$

шинстве опытов равно пяти, что свидетельствует о двухстадийности процесса образования начальных центров реакции при разложении нерастертого препарата [5].

Возможно, что растирание препарата сопровождается процессами, идущими на поверхности кристаллов, которые на нерастертых кристаллах представляют собой первую стадию в возникновении начальных центров. Значения n, полученные по формуле (5), близки к значениям n, найденным из графиков зависимости $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg t$. Нецелочисленные опытные значения n $(4 \leqslant n \leqslant 5)$ свидетельствуют о том, что наряду с начальными центрами, образующимися в результате одностадийного процесса, имеются начальные центры, образующиеся в результате двустадийного процесса.

Повышение величины n от ≈ 4 до ≈ 5 в опытах с нерастертым препаратом происходит при повышении температуры от 211—216°С до более высоких значений. Это обстоятельство, возможно, свидетельствует о том, что при температурах 211—216°С одна молекула твердого продукта уже представляет собой начальный центр роста ядра твердого продукта, в то время как при более высоких температурах начальный центр из одной молекулы твердого продукта оказывается неустойчивым, и катализ оказывается возможным только при образовании начального центра из двух молекул твердого продукта. Так как в опытах с растертым препаратом показатель n во всех опытах был близок к четырем, то, повидимому, на поверхности растертых кристаллов имеются такие неоднородности, на которых при всех температурах устойчивы начальные центры, состоящие из одной молекулы твердого продукта.

Для неперекристаллизованного перманганата калия [6] $n \approx 2$, что свидетельствует о начале реакции сразу по всей поверхности отдельных граней кристаллов. Это можно объяснить тем, что в неперекристаллизованном препарате на поверхности кристаллов находятся продукты разложения.

Растирание кристаллов перманганата калия не меняет общего характера кинетики реакции и оставляет без существенного изменения величину n.

Наблюдавшееся Проутом и Томпкинсом самодробление кристаллов в ходе реакции, повидимому, не может иметь серьезного значения для объяснения самоускорения реакции. Наиболее прямым доказательством того, что самодробление кристаллов не является причиной самоускорения, представляют сравнительные опыты по разложению, с одной стороны, целых кристаллов перманганата калия, а с другой — растертых. Если самодробление кристаллов является причиной ускорения реакции, то следовало бы ожидать, что при растирании кристаллов должен исчезать или, по крайней мере, сильно уменьшаться индукционный период реакции. Опыт этого не подтверждает. Как было показано выше, целые кристаллы перманганата калия разлагаются с выраженным автокаталитическим ходом реакции. Сравнение кинетики разложения нерастертых и растертых кристаллов перманганата калия показывает, что при растирании автокаталитический характер реакции не только не исчезает, но и не уменьшается в какой-либо заметной степени.

Как мы видели выше, одним из доводов в пользу теории самодробления Проут и Томпкинс считают возможность описания кинетики термического распада перманганата калия при помощи уравнения:

$$\lg \frac{p}{p_f - p} = kt + c.$$

Однако, по данным Проута и Томпкинса, для описания кинетики распада требуется два таких уравнения для каждого опыта. Таким образом, для описания кинетики в каждом опыте требуются четыре константы.

В то же время топокинетическое уравнение Колмогорова — Ерофеева способно описывать количественно ход реакции практически на всем протяжении реакции. Все вышеуказанное можно считать достаточным для того, чтобы отказаться от представления о том, что самодробление кристаллов является существенной причиной самоускорения в реакции распада перманганата калия, и рассматривать эту реакцию как одну из реакций, идущих через возникновение и рост ядер твердого продукта реакции.

Выводы

1. Изучена кинетика термического разложения нераздробленного и разробленного препаратов перекристаллизованного перманганата калия в интервале температур 211,5—227,6° С.

2. Обнаружено, что разложение перманганата калия имеет типичный автокаталитический характер и практически на всем протяжении реакции количественно описывается уравнением Колмогорова — Ерофеева

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \quad n = \sigma + 3,$$

где σ — число последовательных стадий в процессе образования начального центра реакции.

3. Вычислены значения n и $\lg k$ как графически, так и по формуле (5).

4. Величины показателя n в большинстве опытов с перекристаллизованным препаратом близки к четырем или пяти, что свидетельствует о наличии одностадийного и двустадийного процессов образования начальных центров реакции, которые возникают в отдельных точках на поверхности кристаллов.

5. Раздробление кристаллов перманганата калия не меняет общего характера кинетики реакции и оставляет без существенного изменения величину n, что свидетельствует о несостоятельности теории Проута и Томпкинса.

Академия наук БССР
Институт химии
Минск

Поступила
24.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Hinshelwood, E. Bowen, Phil. Mag. [6], 40, 569, 1920.
2. С. З. Рогинский, Шульц, Укр. хем. журн., 3, 177; 1928.
3. E. G. Prout, F. C. Tompkins, Trans. Farad. Soc., 40, 488; 1944.
4. Б. В. Ерофеев, Журн. физ. химии, 14, 1217, 1940.
5. Б. В. Ерофеев, Изв. АН БССР, № 4, 137, 1950.
6. Б. В. Ерофеев, И. И. Смирнова, Журн. физ. хим. 25, 1098, 1951.

ТЕРМИЧЕСКИЙ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ $LiF - BeF_2$

А. В. Новоселова, Ю. П. Симанов и Е. И. Ярембаш

При взаимодействии фтористого бериллия с фторидами щелочных металлов, как известно, образуются комплексные соли. Интерес к исследованию системы $LiF—BeF_2$ был вызван, с одной стороны, желанием получить неизвестные еще соединения этих фторидов, которые предположительно должны быть изоморфными с некоторыми силикатами и могут служить структурными моделями их, и, с другой стороны, сплавы фтористого бериллия и фтористого лития представляют интерес как компоненты специальных стекол с низкими показателями преломления. Судя по литературным данным, эти стекла проницаемы для ультрафиолетовых и рентгеновских лучей с длиною волны от 3,1 до 1,5Å. В системе $LiF—BeF_2$ можно было ожидать по аналогии с системой $NaF—BeF_2$ [1] образование комплексных фторидов состава Li_2BeF_4, $LiBeF_3$ и $LiBe_2F_5$; два последних соединения в литературе не были описаны.

Соединение $Li BeF_4$ исследовали и описали Гольдшмидт [2] и затем Рей [3]. По внешнему виду кристаллы Li_2BeF_4 близки к кристаллам длиннопризматического виллемита или фенакита; оптически они одноосны и обладают слабым двупреломлением ($\gamma - \alpha = 0{,}006$). Показатель преломления их ниже показателя преломления воды и равен 1,30; плотность $D_4^{30} = 2{,}167$.

В табл. 1. приведены температуры плавления Li_2BeF_4, найденные различными исследователями.

Симметрия кристаллической решетки Li_2BeF_4 отвечает пространственной группе $C_{3i}^2 - R\bar{3}$. Структура Li_2BeF_4 совпадает не только со структурой виллемита Zn_2SiO_4 и фенакита Be_2SiO_4, но и со структурой Li_2WO_4; Li_2MoO_4; $(Zn, Mn) SiO_4$; $H CuSiO_4$.

Параметры решетки Li_2BeF_4 приведены в табл. 2.

Таблица 1

Температура плавления Li_2BeF_4

°C	Автор	Примечание
470	Гольдшмидт [2]	
475	Тило и Леман [4]	
461 ± 5	Наши определения	Плавится с разложением

Таблица 2

Параметры решетки Li_2BeF_4

a_{rh} (Å)	α	Автор
8,15	107°40′	Гольдшмидт [5]
7,684	108° 1′	Брегг [6]
8,19	106°16′	Тило и Леман [4]
8,120	107°36′	Наши определения

Исходные вещества

В нашем распоряжении был фабричный препарат LiF с квалификацией ч. д. а. Фтористый бериллий был нами приготовлен по методу, описанному в статье А. В. Новоселовой и М. Я. Аверковой [7]. Для приготовления большинства сплавов LiF с

BeF_2, ввиду гигроскопичности последнего, мы использовали в качестве исходных веществ негигроскопичные Li_2BeF_4 и $(NH_4)_2BeF_4$. Как уже сообщалось, впервые описание свойств Li_2BeF_4 мы находим у Гольдшмидта [2], однако в его работе не указан способ получения Li_2BeF_4. Рей [3] готовил это соединение сплавлением Li_2CO_3 (или LiOH) с двойным фторидом бериллия и аммония $(NH_4)_2BeF_4$. После обработки сплава водой он получал из раствора кристаллогидрат состава $Li_2BeF_4 \cdot H_2O$, который легко терял воду выше 100°. Мы готовили Li_2BeF_4 сплавлением LiF с $(NH_4)_2BeF_4$.

Методы исследования

Для изучения системы LiF — BeF_2 был использован метод термического и рентгенофазового анализа. Термический анализ сплавов проводился на пирометре Курнакова при помощи дифференциальной платинородий-платиновой термопары. Термопара градуировалась по следующим веществам: H_2O, Sn, Pb, Zn, Sb, KCl, NaCl, Na_2SO_4. Точность в определении температуры обычно была ± 5°C. Рентгенофазовый анализ был выполнен на кобальтовом излучении * ($Co_{\alpha,\beta}$; 25—30 kV, 5—6 mA, λ_α = =1, 7877 Å).

Рентгенограммы сплавов снимались по асимметрическому методу [8]. Определение постоянных решетки произведено с точностью до ± 0,002 Å.

В процессе работы нам пришлось преодолеть ряд экспериментальных трудностей, связанных с гигроскопичностью фтористого бериллия, стеклообразованием в его сплавах и окислением при высоких температурах.

Термический и рентгенофазовый анализ системы LiF — BeF_2

Экспериментальное исследование системы было начато с термографического и рентгенографического изучения фтористого лития. Устойчивая при обычных температурах кристаллическая модификация фтористого лития обладает решеткой хлористого натрия с параметром: $a_w = 4,018 \pm \pm 0,002$Å.

По данным И. И. Китайгородского, Т. А. Поповой и О. К. Ботвинкина [9] фтористый литий имеет три полиморфных разновидности, наличие которых было установлено авторами методом термического анализа. Из кривых нагревания и охлаждения, записанных при помощи дифференциальной термопары, нами было найдено, что фтористый литий претерпевает при 827°± 5°C энантиотропное полиморфное превращение. Температура плавления фтористого лития равна 845°± 5°C. Это значение близко совпадает с данными других авторов (табл. 3).

Таблица 3

Температура плавления LiF

°C	Автор
870	Н. Пушин и А. Басков [10]
844	Егер [11]
845	Тило и Леман [4]
845 ± 5	И. И. Китайгородский, Т. А. Попова и О. К. Ботвинкин [9]
842	Вартенберг и Шульц [12]
845 ± 5	Наши определения

Результаты термического анализа системы LiF—BeF_2 приведены в табл. 4 и 5. Результаты рентгенофазового анализа сведены в табл. 6.

На рис. 1 показано, что по мере увеличения в сплавах содержания фтористого бериллия температура начала кристаллизации понижается по *ab* до перитектической точки *b*, положение которой на диаграмме отвечает 38,5% BeF_2 и 461° С. Вдоль ветви *ab* происходит кристаллизация LiF. На кривых охлаждения сплавов, содержащих от 5,2 до 37,2% BeF_2, кроме остановок, отвечающих первичной кристаллизации сплава, имеется остановка, характеризующая образование Li_2BeF_4. Фтороберил-

* Электронная трубка БСВ.

лат лития Li_2BeF_4 образуется при 461° С в результате перитектической реакции: LiF + расплав (LiF, BeF_2) $\underset{\longleftarrow}{\overset{461 \pm 5°C}{\longrightarrow}}$ Li_2BeF_4. Рентгенофазовым анализом установлено, что постоянная решетки фтористого лития сохраняет свое значение в сплавах, содержащих от 5,2 до 29,5% BeF_2. Отсюда следует, что фтористый литий с фтористым бериллием твердых растворов не образует. В сплавах, содержащих от 15,0 до 20,0% фтористого бериллия, нами было обнаружено присутствие соединения предполагаемого состава $4LiF \cdot BeF_2$ или $5LiF \cdot BeF_2$. На образование этого соединения указывает появление на рентгенограммах этих сплавов линий, не относящихся ни к Li_2BeF_4, ни к LiF, а также наличие остановок на кривых нагревания этих сплавов при 480°.

Рис. 1. Система LiF— BeF_2. ○ — из кривых нагревания

Наблюдаемый на термограммах этих сплавов эндотермический эффект при 480°, вероятно, отвечает разложению соединения $5LiF \cdot BeF_2$. При термографическом изучении сплава с 33,4% BeF_2 было выяснено, что двойной фторид состава Li_2BeF_4($2LiF \cdot BeF_2$) плавится с разложением при 461 ± 5° С.

Из кривых нагревания и охлаждения сплавов следует, что Li_2BeF_4 претерпевает два полиморфных превращения при следующих температурах:

$$\alpha\, Li_2BeF_4 \underset{\longleftarrow}{\overset{178 \pm 5°C}{\longrightarrow}} \beta Li_2BeF_4 \underset{\longleftarrow}{\overset{362 \pm 5°C}{\longrightarrow}} \gamma\, Li_2BeF_4.$$

Низкотемпературный Li_2BeF_4 (α-форма) характеризуется следующими параметрами кристаллической решетки:

$$a_{rh} = 8{,}120 \pm 0{,}002 Å,$$
$$\alpha = 107° 36'.$$

Высокотемпературный Li_2BeF_4 (γ-форма) характеризуется решеткой Γ''_c с параметром:

$$a_w = 6{,}08 \pm 0\;02 Å.$$

Изучить $\beta\, Li_2BeF_4$ рентгенографически не удалось.

Обратимся к дальнейшему рассмотрению диаграммы. Температура первичной кристаллизации сплавов, содержащих от 38,5 до 50,0% BeF_2, снижается по *bd* до перитектической точки *d*, положение которой на диаграмме отвечает 52,0% BeF_2 и 353° С. Вдоль ветви *ld* кристаллизуется Li_2BeF_4.

На кривых охлаждения сплавов, содержащих от 38,0 до 50,0% BeF_2, имеются: остановка, характеризующая первичную кристаллизацию сплава,

Таблица 4

Система LiF — BeF_2 (от 0 до 50% BeF_2)

№ сплавов	BeF_2 вес. %	BeF_2 мол. %	LiF мол. %	Темпер. начала кристаллизации (°C)	Температура реакции образован. Li_2BeF_4 (°C)	Продолж. реакции образован. Li_2BeF_4 (минуты)	Температура образован. $LiBeF_3$ (°C)	Продолжит. реакции образован. $LiBeF_3$ (минуты)	Температ. превращ. BeF_2 (I) (°C)	Темпер. превращ. BeF_2 (II) (°C)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	0	0	100	845	—	—	—	—	—	—
2	9,0	5,2	94,8	831	464	1,5	—	—	—	—
3	13,5	7,9	92,1	820	(462)	4,0	—	—	—	—
4	13,6	8,0	92,0	—	458	—	—	—	—	—
5	18,6	10,9	89,1	812	461	5,0	—	—	—	—
6	23,8	14,7	85,3	773	460	6,0	—	—	—	—
7	25,0	15,5	84,5	774	457	6,0	—	—	—	—
8	25,6	16,0	84,0	784	459	7,0	—	—	—	—
9	30,4	19,4	80,6	722	465	9,0	—	—	—	—
10	31,7	20,5	79,5	782	460	10,0	—	—	—	—
11	36,0	23,7	76,3	682	465	—	—	—	—	—
12	37,8	24,2	75,8	662	465	—	—	—	—	—
13	40,1	27,0	73,0	603	461	—	—	—	—	—
14	41,8	28,4	71,6	571	457	—	—	—	—	—
15	43,1	29,5	70,5	570	458	—	—	—	—	—
16	46,0	32,0	68,0	485	461	12,0	—	—	—	—
17	47,1	32,9	67,1	562	460	—	—	—	—	—
18	47,5	33,4	66,6	560	460	—	—	—	—	—
19	47,5	33,4	66,6	—	460	12,0	—	—	—	—
20	49,4	35,0	65,0	—	460	8,5	—	—	330*	—
21	51,7	37,2	62,8	478	460	7,5	306	1	—	—
22	52,4	37,8	62,2	450	—	—	348	3	327*	—
23	53,8	39,1	60,9	448	—	—	347	4	—	214*
24	52,9	38,2	61,8	452	—	—	348	4	—	—
25	54,7	40,0	60,0	433	—	—	340	3,5	320*	216*
26	55,8	41,0	59,0	432	—	—	359	3	319*	—
27	57,8	43,0	57,0	428	—	—	361	4,5	316	—
28	58,9	44,1	55,9	422	—	—	355	—	—	—
29	61,3	46,6	53,4	390	—	—	351	4,5	—	—
30	62,6	48,0	52,0	390	—	—	341	6,0	—	—
31	63,8	49,3	50,7	379	—	—	357	7,0	322*	—

Примечание (графа 12):

1) Сплавы, отмеченные жирным шрифтом анализировались
2) Данные, полученные из кривых нагревания сплавов, отмечены звездочками
3) В таблице не отмечены следующие остановки на кривых нагревания:
   а) сплав 7 : 480° C;
   б) сплав 8 : 480° C;
   в) сплав 18 : 178° и 362° C;
   г) сплав 20 : 360° C
4) На кривой охлаждения сплава с 41,0% BeF_2 имеется остановка при 269° C, которая в табл. не отмечена

и остановка при 353 ± 5° C, которая отвечает образованию $LiBeF_3$ (на диаграмме: *f* — *d*).

Фторобериллат лития состава $LiBeF_3$ образуется в результате перитектической реакции:

$$Li_2BeF_4 + \text{расплав } (LiF,\ BeF_2) \xrightleftharpoons{353 \pm 5°C} LiBeF_3.$$

Этот фторобериллат термически неустойчив: получить его монокристаллы не удалось.

Рентгенограмма сплава с 50% BeF_2 (отвечает по составу $LiBeF_3$) указывает на двухфазность сплава, который состоит из Li_2BeF_4 и $LiBeF_3$; избыток фтористого бериллия оказался рентгеноаморфным. Расплав с 50% BeF_2 при быстром охлаждении застывает в виде прозрачного стекла, которое заметно гигроскопично. На диаграмме состояния системы LiF—BeF_2 (рис. 1) ветвь *de* проведена пунктиром, так как опытных данных для сплавов, содержащих от 50 до 52% BeF_2, у нас не было. Точка *e* отвечает эвтек-

тическому сплаву $LiBeF_3$ с BeF_2. Положение эвтектической точки *e* (54,0% BeF_2, 346° С) было нами найдено качественным сравнением величин тепловых эффектов, записанных при помощи дифференциальной термопары при нагревании сплавов. Температура первичной кристаллизации сплавов, содержащих более 54,0% BeF_2, по мере увеличения концентрации фтористого бериллия повышается вдоль ветви *eh*. Ветвь *eh* отвечает кристаллизации фтористого бериллия. На кривых охлаждения сплавов, содержащих от 54,0 до 63,0% BeF_2, отсутствуют остановки, характеризующие первичную кристаллизацию, поэтому соответствующий участок кривой (*e* — *g*) изображен нами пунктиром.

На кривых охлаждения сплавов с содержанием фтористого бериллия более 63,0% присутствуют по две остановки, которые отвечают первичной кристаллизации сплава (ветвь *gh*) и кристаллизации эвтектической смеси $LiBeF_3$ с BeF_2 (на диаграмме: *i* — *k* при 346 ± 5° С). Кривые нагревания сплавов, содержащих более 63,0% BeF_2, имеют, в отличие от кривых охлаждения, по три-четыре остановки при температурах 217, 277, 337, 370° С и остановку, характеризующую окончательное плавление сплава. Остановка при 217°С отвечает полиморфному превращению BeF_2 (эндотермический эффект), остановка при 277° С — разложению фторобериллата лития состава $LiBe_2F_5$ (экзотермический эффект); остановка при 337° С соответствует полиморфному превращению BeF_2 (экзотермический эффект), остановка при 370° С *—плавлению эвтектической смеси $LiBeF_3$ с BeF_2 (эндотермический эффект).

Двойной фторид $LiBe_2F_5$ ($LiF \cdot 2BeF_2$) отвечает по составу сплаву с 66,7% BeF_2. Методом термического анализа установлено, что $LiBe_2F_5$ при нагревании разлагается, не достигая температуры плавления, при 227 ± 5° С.

Сплавы фтористого лития с фтористым бериллием, содержащие более 55—60% последнего, являются рентгеноаморфными, поэтому установление их фазового состава производилось по рентгенограммам отожженных образцов. Рентгенограмма сплава с 66,7% BeF_2 имеет наряду с линиями, которые характеризуют $LiBeF_3$ и BeF_2, несколько малоинтенсивных линий, отвечающих, повидимому, $LiBe_2F_5$ (табл. 6). Образование соединения типа $MeBe_2F_5$ наблюдалось и в системе NaF—BeF_2 [1].

В литературе описаны две модификации фтористого бериллия. Одна из модификаций структурно подобна β-кристобалиту, вторая — α-кварцу**. Согласно нашим определениям, кристаллический фтористый бериллий, получаемый при отгонке NH_4F из $(NH_4)_2BeF_4$ при 380° С, характеризуется тетрагональной решеткой с параметрами:

$$c = 6{,}80\ \text{Å};\quad a = 6{,}59\ \text{Å}\left(\frac{c}{a} = 1{,}03\right).$$

В сплавах с фтористым литием BeF_2 кристаллизуется в виде кварцеподобной модификации, гексагональная решетка которой имеет по нашему расчету следующие параметры:

$$c = 5{,}15\ \text{Å};$$

$$a = 4{,}74\ \text{Å}\left(\frac{c}{a} = 1{,}09\right).$$

Кристаллохимическое сходство BeF_2 с SiO_2 позволяло надеяться на обнаружение еще новых модификаций BeF_2. Действительно, в результате термографического и рентгенографического изучения сплавов LiF с BeF_2, а также чистого BeF_2 была установлена возможность образования еще,

* На кривых охлаждения сплавов соответствующий эффект проявляется в интервале 340—360°С; среднее значение 346° С.

** По ходу работы нами была установлена возможность получения кварцеподобного BeF_3 непосредственно из $(NH_4)_2BeF_4$ при 440—450°С.

Таблица 5

Система LiF — BeF_2 (от 52 до 100% BeF_2)

№	BeF_2 вес. %	BeF_2 мол. %	LiF мол. %	Темпер. начала кристаллизации сплава (°C)	Темпер. кристаллизац. эвт. смеси $LiBeF_3$ с BeF_2 (°C)	Продолж. кристал. эвт. смеси $LiBeF_3$ с BeF_2 (минуты)	Температура плавления сплава (°C)	Температура плавления эвт. смеси $LiBeF_3$ с BeF_2 (°C)	Продолжительность плавл. эвт. смеси $LiBeF_3$ с BeF_2 (минуты)	Температура полиморфн. превращения BeF_2 (I) (°C)	Продолжительность полиморфн. превращения BeF_2 (I) (минуты)	Температура реакции образования $LiBe_2F_5$ (°C)	Продолжительность реакции образования $LiBe_2F_5$ (минуты)	Температура полиморфн. превращения BeF_2 (II) (°C)	Продолжительность полиморфн. превращения BeF_2 (II) (минуты)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
32	66,3	52,0	48,0	360	346	7,0	—	370	8,0	—	—	—	—	—	—
33	67,6	53,5	46,5	353	—	—	—	370	10,0	338	—	—	—	—	—
34	68,9	55,0	45,0	341	—	—	—	367	9,5	330	0,3	—	—	—	—
35	70,6	57,0	43,0	352	—	—	—	369	9,5	—	—	—	—	—	—
36	71,2	57,7	42,3	364	—	—	—	372	8,5	337	0,7	—	—	—	—
37	72,3	60,3	39,7	357	—	—	(392)	367	8,5	338	0,8	244	—	—	—
38	73,9	61,0	39,0	342	—	—	(420)	363	8,0	—	—	281	0,2	(210)	—
39	75,5	63,0	37,0	367	349	8,5	(460)	368	6,5	—	—	—	—	(215)	—
40	77,1	65,0	35,0	357	341	7,5	—	371	4,5	—	—	284	6,5	(215)	—
41	77,7	65,8	34,2	443	(362)	8,0	465	368	5,0	—	—	—	—	213	0,3
42	78,6	67,0	33,0	431	347	7,0	486	369	5,0	339	1,0	252	4,5	217	–
43	79,4	68,1	31,9	413	340	7,0	483	374	4,5	330	(1,0)	260	5,8	—	—
44	80,3	69,3	30,7	441	(370)	7,5	490	373	4,5	—	—	—	—	216	0,3
45	80,9	70,0	30,0	424	344	7,5	493	373	4,5	337	1,0	278	5,5	218	—
46	82,3	72,0	28,0	437	350	7	505	367	4,5	—	—	—	—	223	—
47	84,4	74,9	25,1	423	343	7,5	508	368	4,0	342	2,5	—	—	(212)	—
48	86,4	77,5	22,5	426	353	5,5	518	370	4,0	341	1,5	282	3,0	—	—
49	88,5	81,4	18,6	—	—	—	527	370	3,0	347	1,0	270	1,5	—	—
50	90,5	84,0	16,0	450	348	4,5	537	368	2,5	337	4,0	235	0,5	221	0,3
51	92,3	86,9	13,1	461	344	6	532	370	2,5	314	3,0	—	—	—	-
52	94,4	90,0	10,0	451	347	3,5	540	371	1,5	333	4,5	—	—	221	0,3
53	96,0	93,0	7,0	451	337	3,5	543	367	0,5	326	5,5	—	—	—	—
54	97,9	96,2	3,8	459	339	3	554	(359)	—	—	—	—	—	218	0,6
55	99,4	99,0	1,0	446	—	—	567	(353)	—	(387)	—	—	—	217	0,7
56	100	100	0	—	—	—	577	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечания. Сплавы, выделенные жирным шрифтом, анализировались; данные, приведенные в столбцах 8—16, получены из кривых нагревания; цифры, поставленные в скобках, ненадежные.

Таблица 6

Рентгенофазовый анализ сплавов системы $LiF - BeF_2$

LiF			Сплав 3			Сплав 5		
			Содержание BeF_2 (7,9%)			Содержание BeF_2 10,9%		
Фазы	Интенсив. линий	Межплоск. расстояние (Å)	Фазы	Интенсив. линий	Межплоск. расстояние (Å)	Фазы	Интенсив. линий	Межплоск. расстояние (Å)
			В	1	2,72			
А	10	2,320	А	9	2,32	А	7	2,32
			Б	1	2,052	Б	2	2,052
А	10	2,009	А	9	2,013	А	7	2,009
			В	1	1,918			
			В	1	1,860	В	2	1,855
			Б	1	1,659			
			В	2	1,608			
						В	2	1,503
						В	1	1,455
А	8	1,421	А	7	1,423	А	6	1,421
						В	2	1,359
			Б	1	1,347	Б	1	1,343
А	6	1,211	А	5	1,213	А	4	1,212
А	5	1,160	А	4	1,161	А	4	1,165
			В	1	1,092	В	2	1,090
			В	2	1,057			
						В	2	1,044
А	5	1,024	А	2	1,024	А	1	1,028
			В	1	1,004	В	2	1,004

Сплав 6			Сплав 9			Сплав 12		
Содержание BeF_2 14,7%			Содержание BeF_2 19,4%			Содержание BeF_2 24,2%		
						В	1	3,86
В	1	3,33	В	1	3,30	В	2	3,31
			В	2	2,69	В	3	2,69
			В	2	2,43	В	2	2,43
						В	3	2,34
А	6	2,32	А	4	2,319	А	4	2,32
			В	4	2,211	В	5	2,211
Б	2	2,056	Б	2	2,053			
А	6	2,010	А	4	2,009	А	5	2,008
			В	3	1,916	В	3	1,914
			Б	1	1,754			
Б	1	1,706	Б	1	1,704			
Б	1	1,671	Б	1	1,674			
			?	1	1,644			
В	4	1,595	В	5	1,610	В	6	1,605
						В	1	1,527
В	4	1,495	В	9	1,489			
			В	1	1,457			
А	5	1,420	А	6	1,420	А	2	1,419
В	2	1,368	В	6	1,356	В	6	1,355
						В	1	1,304
			В	3	1,280	В	4	1,277
В	2	1,236	В	3	1,231	В	2	1,238
			А	4	1,212			
А	1	1,166	А	3	1,160	А	2	1,160
Б	1	1,146						

Таблица 6 (продолжение)

Сплав 6			Сплав 9			Сплав 12		
Содержание BeF_2 14,7%			Содержание BeF_2 19,4%			Содержание BeF_2 24,2%		
В	2	1,092	В	3	1,092	В	1	1,093
			Б	1	1,071			
В	2	1,061				В	1	1,059
В	3	1,044	В	2	1,045	В	2	1,047
?	1	1,029						
А	1	1,024				В	1	1,024
			В	2	1,000			

Сплав 15			Сплав 18 и 19		
Содержание BeF_2 29,5%			Содержание BeF_2 33,4%		
В	4	3,84	В	5	3,84
В	9	3,31	В	7	3,31
В	5	2,69	В	8	2,70
			В	3	2,60
			В	2	2,52
			В	1	2,49
В	2	2,44	В	4	2,44
В	2	2,392	В	4	2,387
В	7	2,340	В	10	2,346
В	10	2,205	В	10	2,214
В	2	2,003			
В	4	1,916	В	7	1,915
В	3	1,838	В	6	1,844
			В	2	1,777
В	1	1,645	В	2	1,645
В	6	1,607	В	7	1,607
В	3	1,557	В	3	1,560
			В	3	1,520
В	3	1,479	В	6	1,488
В	1	1,449	В	2	1,450
А, В	2	1,419			
В	6	1,353	В	8	1,355
В	2	1,297	В	3	1,301
В	5	1,276	В	6	1,277
А, В	2	1,211	В	5	1,211
В	4	1,159	В	4	1,154
			В	2	1,105
В	3	1,092	В	3	1,091
В	2	1,062	В	4	1,054
В	2	1,045	В	3	1,045
			В	2	1,024
			В	3	1,000

Сплав 23			Сплав 25			Сплав 27		
Содержание BeF_2 38, %			Содержание BeF_2 40,0%			Содержание BeF_2 43,0%		
В	6	3,83				В	5	3,869
В	7	3,32	В	6	3,34	В	5	3,34
В	6	2,69	В	6	2,72	В	8	2,72
			В	2	2,52			
						В	2	2,52
			Г	4	2,44	Г	5	2,44
В	2	2,381	В	2	2,383			
В	7	2,336	В	8	2,353	В	9	2,358
В	9	2,202	В, Г	10	2,218	Г	10	2,222
			Г	2	2,072			
			Г	3	2,019			

Таблица 6 (продолжение)

Сплав 23			Сплав 25			Сплав 27		
Содержание BeF_2 38,2%			Содержание BeF_2 40,0%			Содержание BeF_2 43,0%		
В		1,993						
В	5	1,910	В	6	1,920	В	7	1,920
В	5	1,837	В	4	1,845	В	6	1,846
В	2	1,769	В	2	1,783	В	2	1,774
			?	2	1,731			
			Г	2	1 691	Г	2	1,697
			В	1	1,649			
В	5	1,605	В, Г	5	1,617	Г	5	1,611
В	3	1,560	В, Г	3	1 565	Г	3	1,560
В	6	1,524	В	3	1,525	В	3	1,523
В	5	1,479	В	6	1,489	В	6	1,487
В	2	1,448	В, Г	4	1,440	Г	3	1,446
В	6	1,351	В	5	1,353	В	5	1,354
			В, Г	2	1,302	Г	2	1,290
В	3	1,275	В	3	1,278	В	4	1,261
			Г	2	1,241	Г	2	1,249
В	3	1,229	В	3	1,233	В	4	1,232
В	4	1,209	В	3	1,215	В	3	1,213
			Г	1	1,194	Г	1	1,192
В	3	1,151	В	3	1 153	В	3	1,155
В	1	1,103	В	1	1,104	В	1	1,106
В	2	1,090	В	1	1,090			
В	2	1,059	В	2	1,061	В	1	1,060
В	3	1,044	В	2	1,043	В	1	0,045
			В	2	1,001	В	1	1,001

Сплав 30			Содержание BeF_2 50,6%			Сплав 34		
Содержание BeF_2 48,0%						Содержание BeF_2 55,0%		
Обозн. фазы	Относ. инт.	Межплоск. расстояние (Å)	Обозн. фазы	Относ. инт.	Межплоск. расстояние (Å)	Обозн. фазы	Относ. инт.	Межплоск. расстояние (Å)
В	5	3,32	В	2	3,33			
Г	3	3,18	Г	4	3,18	Г	6	3,18
			Г	1	2,94			
			Г	4	2,73	Г	6	2,74
В	6	2,72	В	5	2,71			
В	2	2,61	В	1	2,60			
В	2	2,53						
Г	5	2,46	Г	5	2,44	Г	7	2,45
Г	6	2,353	Г	8	2,355			
			Г	3	2,280	Г	8	2,278
Г	9	2,227	Г	8	2,216	Г	10	2,197
Г	4	2,079	Г	6	2,078	Г	7	2,081
			Г	2	2,000			
			Г	2	1,961	Г	1	1.975
В	6	1,925	В	5	1,914			
В	5	1,849				Г	2	1,874
			Г	4	1,834	Г	3	1,823
			Г	2	1,777	Г	2	1,784
			Г	1	1,738			
						Г	2	1,723
			Г	3	1,698	Г	6	1,688
Г	2	1,653	Г	2	1,646	Г	3	1,652
Г	3	1,613	Г	3	1,611	Г	2	1 614
Г	3	1,563	Г	4	1,562	Г	5	1,559
В	2	1,525	В	2	1,523			
В	5	1,490	В	3	1,485			
						Г	1	1,459

Таблица 6 (продолжение)

Сплав 30			Сплав 31			Сплав 34		
Содержание BeF_2 48,0%			Содержание BeF_2 50,0%			Содержание BeF_2 55,0%		
Обозн. фазы	Относ. инт.	Межплоск. расстояние Å	Обозн. фазы	Относ. инт.	Межплоск. расстояние Å	Обозн. фазы	Относ. инт.	Межплоск. расстояние Å
Г	2	1,440	Г	4	1,436	Г	6	1,429
			Г	2	1,374	Г	1	1,375
В	5	1,359	В	4	1,352			
Г	2	1,328	Г	3	1,326	Г	7	1,322
В, Г	3	1,293	В	4	1,303	Г	4	1,299
В	3	1,263	В	3	1,278			
						Г	3	1,271
Г	1	1,245	Г	3	1,246	Г	7	1,238
В	4	1,230	В	4	1,234			
В, Г	3	1,210	Г	4	1,212	Г	5	1,208
В	1	1,188	В	2	1,191	Г	3	1,191
В	1	1,156	В	2	1,154	Г	1	1,150
						Г	1	1,100

Сплав 37			Сплав 42			Сплав 45		
Содержание BeF_2 63,0%			Содержание BeF_2 66,7%			Содержание BeF_2 70,0%		
Х	3	3,59	Х	3	3,59	Х	6	3,59
						Х	3	3,36
Е	3	3,23				Е	8	3,24
Г	6	3,18	Г	6	3,16			
Г	2	2,95	Г	1	3,96			
Г	6	2,75	Г	6	2,75	Г	3	2,73
			Д	3	2,52	Д	2	2,52
Г	6	2,45	Г	7	2,46	Г	3	2,45
Е	2	2,384	Е	3	2,387	Е	7	2,377
			Д	1	2,331			
Г	7	2,283	Г	7	2,279	Г	5	2,280
Г	8	2,180	Г	7	2,186	Е, Г	7	2,191
Г	6	2,075	Г	7	2,080	Г	2	2,080
						Е	4	1,907
Г	3	1,830	Г	3	1,832	Г	3	1,840
			Д	2	1,804			
Г	1	1,740						
						Е	7	1,750
Г	5	1,691	Г	3	1,698	Г	1	1,699
Г	2	1,648	Г	2	1,660			
			Д	2	1,635			
						Е	8	1,610
Г	4	1,570	Г	4	1,567			
						Е	7	1,554
						Х	1	1,529
Е	1	1,486	Е	1	1,485	Е	7	1,484
						Х	3	1,463
Г	6	1,436	Г	6	1,438			
						Е	3	1,431
Г			Е	1	1,395	Е	3	1,395
Г	2	1,376	Г	2	1,376			
			Х	1	1,350	Х	3	1,354
Г	6	1,328	Г	6	1,327			
						Е	6	1,322
Г	2	1,288	Г	1	1,309	Г	3	1,301
Г	1	1,273	Г	2	1,274	Г	3	1,276
						Х	3	1,265
Г	7	1,243	Г	7	1,243			
						Х	3	1,232
			Е	3	1,211	Е	4	1,208

Таблица 6 (продолжение)

Сплав 37			Сплав 42			Сплав 45		
Содержание BeF_2 63,0%			Содержание BeF_2 66,7%			Содержание BeF_2 70,0%		
Г	2	1,194	Г	3	1,192			
						Е	3	1,184
			Е	2	1,152	Е	6	1,150
			Е	1	1,136	Е	6	1,135
Е	1	1,102	Е	2	1,102	Е	5	1,109
			Х	1	1,092	Х	2	1,095
						Е	3	1,074
			Х	1	1,053	Х	1	1 059
			Е	2	1,041	Е	6	1,040
						Е	2	1,025
			Г	2	1,019			
Е	1	1,002	Е	1	1,005	Е	5	1,003

Сплав 47			Сплав 49			Сплав 50		
Содержание BeF_2 74,9%			Содержание BeF_2 80,0%			Содержание BeF_2 84,0%		
Х	7	3,59				Х	6	3,57
Е	8	3,22				Е	9	3,22
			Х	5	3,36			
			Г	2	3,18			
Г	2	2,95	Г	3	2,94	Г	2	2,93
Г	2	2,74	Г	4	2,74	Г	4	2,74
			?	2	2,53			
Г	4	2,44	Г	3	2,44	Г	3	2,45
Е	7	2,382	Е	5	2,370	Е	5	2,371
Г	2	2,275	Г	4	2 283	Г	4	2,274
						?	3	2,230
Г, Е	6	2,180	Г, Е	9	2,168	Г, Е	7	2,167
Г	7	2,074	Г	8	2,072	Г	6	2,072
Е	5	1,906	Е	2	1,910	Е	5	1,903
			Е	2	1,868			
Г	2	1,840	Г	3	1,840	Г	1	1,830
						Е	4	1,747
Е	5	1,753	Е	2	1,741	Г	4	1,694
			Е	2	1,701			
Е	5	1,609	Е	7	1,610	Е	6	1,603
Е	5	1,551	Е	2	1,553	Е	6	1,547
Х	2	1,523	Х	3	1,527			
Е	5	1 485	Е	3	1,490	Е	3	1,482
			Х	1	1,456	Х	1	1,458
Х	2	1,430	Х	1	1,428	Х	3	1,429
Е	3	1,397	Е	1	1,396	Е	2	1,390
Х	2	1,350	Х	1	1,350	Х	1	1,352
Е	5	1,320	Е	6	1,321	Г	1	1,352
Г	3	1,301	Г	3	1,302			1,298
Г	2	1,276	Г	2	1,277			
Х	2	1,259	Х	1	1,257	Х	2	1,260
						Е	1	1,254
Х	6	1,232	Х	3	1,234	Х	3	1,234
Е	4	1,208	Е	1	1,208	Е	4	1,206
Б	1	1,184	Е	1	1,185	Е	3	1 183
			Х	1	1,165	Х	1	1,166
Е	6	1,153	Е	1	1,144	Е	6	1,151
Е	2	1,137	Е	1	1,138	Е	6	1,134
Е	6	1,110	Е	4	1,103	Е	5	1,109
Х	2	1,092	Х	1	1,090	Х	2	1,092
Е	3	1,073	Е	1	1,075	Е	3	1 074
Х	1	1,060	Х	4	1,053	Х	1	1,052
Е	6	1,039	Е	1	1,040	Е	6	1,039
Е	2	1,026	Е	1	1,027	Е	2	1,028
						Х	1	1,015
Е	6	1,004	Е	6	1,006	Е	5	1,002

Таблица 6 (продолжение)

Сплав 52			Сплав 54			BeF_2 — гексагональн.		
Содержание BeF_2 90,0%			Содержание BeF_2 96,2%			Содержание BeF_2 100,0%		
Х	6	3,57	Х	6	3,58	Х	6	3,57
Е	9	3,21	Е	9	3,23	Е	9	3,24
Г	2	2,94						
Г	3	2,72	Г	1	2,71			
Г	2	2,53						
Г	4	2,46						
Е	7	2,383	Е	7	2,379	Е	8	2,382
Е	1	2,286	Е	1	2,285			
Е	7	2,170	Е	8	2,190	Е	9	2,171
Е	1	2,119						
Г	7	2,063	Г	1	2,080			
Е	6	1,890	Е	7	1,907	Е	8	1,906
Г	1	1,832	Г	1	1,840			
Е	5	1,748	Е	8	1,748	Е	8	1,751
Е	7	1,610	Е	8	1,606	Е	8	1,609
Е	5	1,547	Е	7	1,551	Е	7	1,550
Х	3	1,537						
Е	4	1,489	Е	7	1,483	Е	6	1,485
Х	2	1,463	Х	3	1,459	Х	2	1,458
Х	2	1,423	Х	3	1,426	Х	2	1,429
Е	3	1,390	Е	3	1,395	Е	2	1,393
Х	1	1,354	Х	3	1,355	Х	3	1,354
Е	8	1,314	Е	8	1,321	Е	8	1,321
Г	2	1,303	Г	1	1,298			
Х	3	1,260	Х	2	1,260	Х	4	1,260
Е	2	1,254	Е	2	1,254	Е	2	1,254
Х	7	1,230	Х	3	1,232	Х	6	1,232
Е	4	1,204	Е	4	1,205	Е	5	1,208
Е	1	1,181	Е	3	1,181	Е	4	1,184
Х	1	1,166	Х	1	1,165	Х	2	1,166
Е	7	1,145	Е	6	1,149	Е	3	1,159
Е	2	1,139	Е	6	1,134	Е	6	1,137
Х	1	1,090	Х	2	1,090	Х	2	1,090
Е	1	1,072	Е	3	1,075	Е	3	1,073
Х	2	1,057	Х	1	1,056	Х	2	1,056
Е	3	1,038	Е	6	1,039	Е	5	1,039
Е	2	1,026	Е	2	1,030	Е	2	1,028
Х	1	1,017	Х	1	1,018	Х	3	1,014
Е	5	1,004	Е	6	1,002	Е	3	1,004

Обозначение фаз: А — LiF, Б — $5LiF \cdot BeF_2$, В — Li_2BeF_4, Г — $LiBeF_3$, Д — $LiBe_2F_5$, Е — BeF_2, Х — неизвестная фаза.

по крайней мере, одной модификации фтористого бериллия. Методом термического анализа установлены следующие температуры полиморфных превращений фтористого бериллия в присутствии фтористого лития:

$$\alpha\ BeF_2 \xrightarrow{217 \pm 5^\circ C} \beta\ BeF_2 \xrightarrow{337 \pm 5^\circ C} \gamma\ BeF_2.$$

Выше 337° С устойчивой является кварцеподобная модификация фтористого бериллия. Для более полной рентгенографической характеристики модификаций фтористого бериллия и установления температурных границ их устойчивости требуются дальнейшие исследования.

Рентгенограммы сплавов, содержащих более 70% BeF_2, имеют, наряду с линиями, которые характеризуют $LiBeF_3$ и кварцеподобный BeF_2, некоторое число линий неизвестной фазы. Интенсивность этих линий в общем возрастает с увеличением содержания в сплавах BeF_2; проиндицировать эти линии не удалось ни в гексагональной, ни в тетрагональной элементарных ячейках BeF_2 с указанными выше параметрами.

Чистый фтористый бериллий плавится подобно стеклу, предварительно размягчаясь при 577° ± 10° С. Из расплава BeF_2 застывает в виде стекла.

В июне 1949 г., когда нами уже было изучено более половины системы $LiF—BeF_2$, в печати появилась работа Тило и Лемана [4], которые изучали систему $LiF—BeF_2$ для сопоставления ее с системой $MgO—SiO_2$. Эти авторы нашли, что в системе $LiF—BeF_2$ образуются следующие соединения:

Li_2BeF_4 (температура плавления 475° С);
$Li_3Be_2F_7$ (температура образования 445° С);
$LiBeF_3$ (температура образования 365° С).

Диаграмма плавкости этой системы, полученная Тило и Леманом, приведена на рис. 2. Несмотря на общее совпадение кривых ликвидуса полученной нами диаграммы и диаграммы Тило и Лемана, общий характер диаграммы состояния, равно как толкование экспериментальных данных, в нашей работе существенно иные.

В отличие от наших данных в работе Тило и Лемана отсутствуют указания на наличие полиморфных разновидностей Li_2BeF_4 и BeF_2. Кроме того,

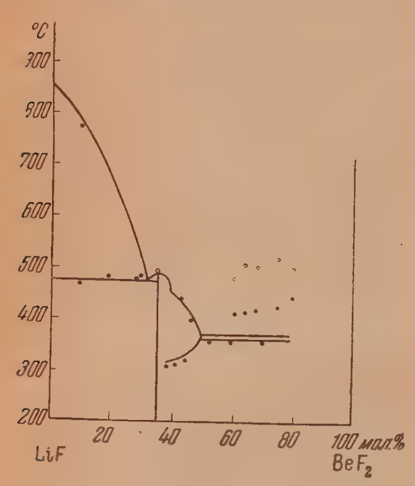


Рис. 2. Система $LiF — BeF_2$ [4]. ○— из кривых нагревания

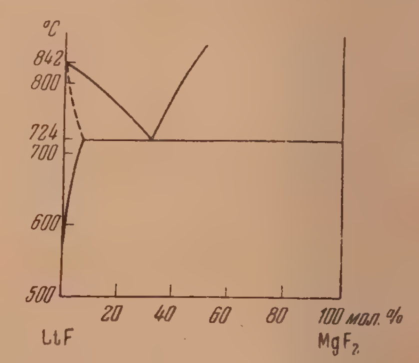


Рис. 3. Система $LiF — MgF_2$ [13]

эти авторы обнаружили фторобериллат состава $Li_3Be_2F_7$, чего мы в своей работе не подтвердили. Для установления возможности образования $Li_3Be_2F_7$ мы приготовили препараты, содержащие 39,5 и 40,0% BeF_2. В первом случае расплав охлаждался со скоростью 2 град/мин. Во втором случае сплав отжигался при температуре 420 ± 2°С в течение 7,5 суток. Затем были сняты рентгенограммы полученных сплавов для установления их фазового состава. Рентгенограмма сплава с 39,5% BeF_2 показала, что он состоит из Li_2BeF_4 и рентгеноаморфного фтористого бериллия. Рентгенограмма сплава с 40,0% BeF_2 указала на его двухфазность: сплав состоял из Li_2BeF_4 и $LiBeF_3$. По данным Тило и Лемана Li_2BeF_4 плавится без разложения при 475° С и с фтористым литием образует эвтектику при 470—472° С, которая содержит 31,5% BeF_2. Таким образом, наши экспериментальные данные заставляют нас не согласиться с толкованием Тило и Леманом этой части диаграммы. Произведенный нами термический анализ и рентгенографическое исследование сплавов указывают на инконгруентный характер плавления Li_2BeF_4, который при 461° С претерпевает перитектический распад на LiF и расплав.

Исследование системы $LiF—BeF_2$ показало, что фтористый бериллий проявляет большую склонность к образованию комплексных соединений, чего не наблюдается в системе «фтористый литий — фтористый магний» [13]. Диаграмма состояния системы этих фторидов характеризуется про-

стой эвтектикой: растворимость MgF_2 в LiF достигает 4,6% мол. Диаграмма состояния системы LiF—MgF_2 имеет вид, изображенный на рис. 3.

Фтористый бериллий по структуре подобен двуокиси кремния и склонен к образованию ионов BeF_4^{-2}, построенных в виде тетраэдров, которые в кристаллах комплексных фторидов бериллия, повидимому, существуют или раздельно, или, соединяясь между собой, образуют цепи или кольца. В этом отношении системы, содержащие фтористый бериллий, подобны силикатным системам.

Так, рентгенографическое исследование ромбического Na_2BeF_4 [14,15] показало структурное сходство этого соединения с минералами группы оливина, которые относятся к «островным» силикатам. Соединение $NaBeF_3$, по данным [16], должно быть близко к кольцевому силикату β-волластониту — $Ca_3(Si_3O_9)$. Кристаллохимическое сходство соединений фтористого бериллия и силикатов является причиной топологического сходства диаграмм состояния наблюдаемого, например, в системах: LiF—BeF_2, MgO—SiO_2, ZnO—SiO_2.

Выводы

1. Фтористый литий претерпевает при 827 ± 5° C энантиотропное полиморфное превращение. Температура плавления фтористого лития равна 845 ± 5° C.

2. Выяснено существование двойных фторидов состава: 2LiF·BeF_2 (Li_2BeF_4) — плавится с разложением при 461 ± 5° C. LiF·BeF_2($LiBeF_3$)— плавится с разложением при 353 ± 5° C·LiF·2BeF_2 ($LiBe_2F_5$) — разлагается при 277 ± 5° C, не достигая температуры плавления.

3. Обнаружено образование двойного фторида вероятного состава 5LiF·BeF_2 (или 4LiF·BeF_2).

4. Двойной фторид Li_2BeF_4 претерпевает полиморфные превращения при следующих температурах:

$$\alpha\, Li_2BeF_4 \underset{}{\overset{178\pm5°C}{\rightleftarrows}} \beta\, Li_2BeF_4 \overset{362\pm5°C}{\rightleftarrows} \gamma\, Li_2BeF_4.$$

5. Низкотемпературный Li_2BeF_4 (α-форма) обладает ромбоэдрической решеткой с параметрами:

$$a_{rh} = 8{,}120 \pm 0{,}002\ \text{Å}; \qquad \alpha = 107°36'.$$

6. Высокотемпературная модификация Li_2BeF_4 (γ-форма) характеризуется кубической решеткой Γ_c'' с параметром:

$$a_w = 6{,}08 \pm 0{,}02\ \text{Å}.$$

7. Кристаллический фтористый бериллий плавится подобно стеклу, предварительно размягчаясь при 577 ± 10°C. Из расплава фтористый бериллий застывает в виде стекла.

8. В сплавах с фтористым литием BeF_2 претерпевает два полиморфных превращения:

$$\alpha\, BeF_2 \xrightarrow{217\pm5°C} \beta\, BeF_2 \xrightarrow{337\pm5°C} \gamma\, BeF_2.$$

Выше 337° C устойчивой является кварцеподобная модификация фтористого бериллия (γ BeF_2), параметры гексагональной решетки которой:

$$c = 5{,}15\ \text{Å}, \quad a = 4{,}74\ \text{Å} \quad \left(\frac{c}{a} = 1{,}09\right).$$

9. Рентгенограммы отожженных сплавов фтористого лития с фтористым бериллием, содержащие свыше 65% последнего, указывают на присутствие в сплавах кварцеподобного BeF_2 и его новой, еще неизвестной модификации.

10. В результате исследования сплавов LiF с BeF_2 изучена система LiF — BeF_2 на всем ее протяжении. Для более полной рентгенографической характеристики модификаций фтористого бериллия и определения температурных границ их устойчивости требуются дальнейшие исследования.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
6.VIII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Новоселова, М. Е. Левина, Ю. П. Симанов и А. Г. Жасмин, Журн. общ. химии, 14, 385, 1944.
2. V. W. Goldschmidt, T. Barth, G. Lunde u. W. Zachariasen, Skr. Akad. Oslo, 64, 104, 1926; 8, 127, 1927.
3. N. N. Rây, Zs. an. u. allg. Chem. 201, 289, 1931.
4. E. Thilo u. H. A. Lehmann. Zs. an. u. allg. Chem., 258, 332, 1949.
5. V. M. Goldschmidt, Zs. techn. Phys., 8, 251, 1927.
6. W. L. Bragg. Proc. Roy. Soc. (A) 113, 642, 1926; 114, 469, 1927.
7. А. В. Новоселова и М. Я. Аверкова, Журн. общ. химии, 9, 1063, 1939.
8. Г. С. Жданов и Я. С. Уманский, Рентгеноггафия металлов, 1941.
9. Н. Н. Китайгородский, Т. А. Попова и О. К. Ботвинкин, Изв. ин-та. физ.-хим. анализа, 6, 135, 1933.
10. Н. Пушин и А. Басков, Zs. an. u. allg. Chem., 81, 347, 1913.
11. F. M. Jaeger, Zs. an. u. allg. Chem., 101, 177, 1927.
12. H. Wartenberg u. H. Schulz, Zs. Elektroch., 27, 568, 1921.
13. Y. Haven, Rec. des Trav. Chim., (12) 69, 1505, 1950.
14. Г. С. Жданов и Н. С. Севостьянов, ДАН, 22, 170, 1939.
15. H. O'Daniel u. L. Tscheischwili, Zs. Kristallogr. (A), 103, 178, 1941.
16. H. O'Daniel u. L. Tscheischwili, Naturwissensch., 31, 209, 1943.

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ НЕКОТОРЫХ НИТРО- И ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА И НАФТАЛИНА

Г. А. Гольдер, Г. С. Жданов, М. М. Уманский и В. П. Глушкова

В связи с исследованиями в области кристаллохимии ароматических соединений нами проведена работа по получению и определению элементарных ячеек и пространственных групп кристаллов ряда нитро- и галоидопроизводных бензола и нафталина.

Впервые были исследованы кристаллы:

1,8-дихлорнафталина

2,6-дихлор-1-нитробензола

2, 4, 6-трибром-1-нитробензола

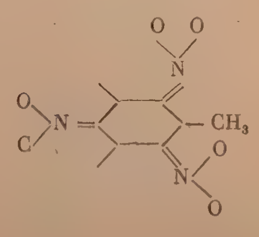
бензофенона

1, 3, 6, 8-тетранитронафталина

Для кристаллов:

1, 3, 5-тринитробензола

и 2, 4, 6-тринитротолуола



была проведена проверка элементарных ячеек и пространственных групп. Рентгенографическое изучение всех вышеперечисленных соединений проводилось на монокристальных образцах по:

а) снимкам неподвижного кристалла на полихроматическом излучении, для определения симметрии;

б) рентгенограммам колебания и вращения для определения параметров решеток;

в) рентгенограммам, дающим неискаженные изображения плоскостей обратной решетки, для определения законов погасаний и пространственных групп.

Гониометрические измерения, имеющие вспомогательный характер, проводились на двукружном гониометре. Для всех соединений проверялась точка плавления, и проводилось определение плотности пикнометрическим методом.

1,8-Дихлорнафталин [$C_{10}H_6Cl_2$]

1,8-Дихлорнафталин был получен по методу, описанному для получения 1,4-, 1,5-, 1,2- и 2,6-дихлорнафталинов [1]. Исходными веществами для дихлорнафталинов были соответствующие сульфаминокислоты нафталина, из которых предварительно получились хлорнафталинсульфонилхлориды, а затем уже дихлорнафталин.

Получение хлорнафталинсульфонилхлорида описано также и для 1,8-сульфоаминокислоты нафталина.

1,8-Сульфоаминокислота нафталина диазотировалась сухим нитритом натрия в течение 8 час. при $-2° \div (+2°)$ С.

В полученном диазосоединении диазогруппа заменялась на хлор по методу Зандмайера и полученный 1-хлорнафталин-8-сульфонат выделялся выпариванием полученного раствора. 1-Хлорсульфонат нафталина измельчался, хорошо высушивался и хлорировался пятихлористым фосфором. Хлорированный продукт обрабатывался водой для удаления избытка фосфора пентадихлорида, отсасывался, промывался водой, сушился, и полученный в результате этого хлорнафталинсульфонилхлорид экстрагировался кипящим лигроином. После отгонки лигроина в остатке выкристаллизовывался хлорнафталинсульфонилхлорид, который после кристаллизации из спирта плавился при 96° С, температура плавления хлорнафталинсульфонилхлорида 96—98° С.

Для получения дихлорнафталина 1,8-хлорнафталинсульфонилхлорид нагревался с пятихлористым фосфором в течение 5 час. в масляной бане при 160—165°, после чего горячая реакционная масса выливалась в толченый лед, где она затвердевала. Затвердевшая реакционная масса растиралась с водой и отсасывалась. Полученный, таким образом, сырой технический продукт высушивался и экстрагировался спиртом, спирт затем отгонялся, а 1,8-дихлорнафталин перекристаллизовывался из спирта, т. пл. полученного продукта 87° С. Кристаллы выращивались из гексана и из спирта. Плотность определялась пикнометрически в воде.

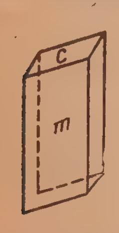


Рис. 1. Кристалл 1,8-дихлорнафталина

Монокристаллы 1,8-дихлорнафталина получены медленным испарением из раствора $C_{10}H_6Cl_2$ в гексане. Кристаллы прозрачные, имеют форму вытянутых пластинок (рис. 1), образованных пинакоидом c (001) и ромбической призмой m (100).

Размеры элементарной ячейки: $a = 11{,}5$ kX; $b = 10{,}6$ kX; $c = 7{,}9$ kX; моноклинный угол $\beta = 110°$; плотность пикнометрическая $\sigma_п = 1{,}51$; рентгеновская $\sigma_x = 1{,}53$. Число молекул в элементарной ячейке $Z = 4$.

Установлены следующие законы погасаний интерференций: hkl присутствуют любые, $h0l$ присутствуют только при $l = 2n$, $0k0$ присутствуют только при $k = 2n$.

Кристалл принадлежит к моноклинной системе, его пространственная группа $C^5_{2h} = P2_1/c$.

2,6-Дихлор-1-нитробензол $[C_6Cl_2NO_2H_3]$

Монокристаллы 2,6-дихлор-4-нитробензола* получены медленным испарением из раствора в циклогексане. Кристаллы прозрачные, легко возгоняются на воздухе, имеют форму пластинок, образованных четырьмя пинакоидами (рис. 2): $a\,(100)$, $b\,(010)$, $c\,(001)$, $k\,(101)$.

Размеры элементарной ячейки: $a = 5{,}82$ kX; $b = 9{,}33$ kX; $c = 14{,}2$ kX; $\beta = 91°$; $\sigma_п = 1{,}46$; $\sigma_x = 1{,}51$; $Z = 4$.

Установлены следующие законы погасаний интерференции: hkl присутствуют любые, $h0l$ присутствуют любые, $0k0$ присутствуют только при $k = 2n$.

Кристалл принадлежит к моноклинной системе, его пространственная группа $C^2_{2h} = P2_1/m$ или $C^2_2 = P2_1$ [2].

2,4,6-Трибром-1-нитробензол $[C_6H_3NO_2Br_3]$

Монокристаллы 2,4,6-трибром-1-нитробензола получены испарением из раствора в хлороформе. Кристаллы прозрачные имеют форму пластинок (рис. 3).

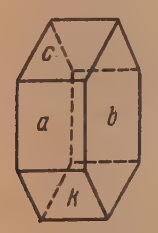


Рис. 2. Кристалл 2,6-дихлорнитробензола

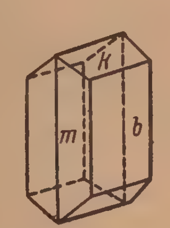


Рис. 3. Кристалл 2,4,6-трибром-1-нитробензола

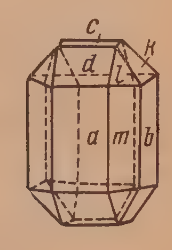


Рис. 4. Кристалл бензофенона

Размеры элементарной ячейки: $a = 9{,}3$ kX; $b = 12{,}4$ kX; $c = 9{,}8$ kX; $\beta = 127°20'$; $\sigma_п = 2{,}46$; $\sigma_x = 2{,}54$; $Z = 4$.

Установлены следующие законы погасаний интерференций: hkl присутствуют только при $k + l = 2n$; $h0l$ присутствуют только при $h = 2n$ и $l = 2n$; $0k0$ присутствуют только при $k = 2n$.

Кристалл принадлежит к моноклинной системе, его пространственная группа $C^{16}_{2h} = A2_1/a$ или $C^4_s = Aa$.

Бензофенон $[C_6H_5COC_6H_5]$

Монокристаллы бензофенона получены кристаллизацией из гексана. Кристаллы прозрачные, хорошо ограненные пластинки (рис. 4), образованные пинакоидами: $a(100)$, $b\,(010)$, $c\,(001)$; ромбическими призмами: $m\,(110)$; $d\,(101)$; $k\,(201)$ и ромбической дипирамидой $l\,(111)$.

Размеры элементарной ячейки: $a = 8{,}0$ kX; $b = 10{,}2$ kX; $c = 12{,}2$ kX; плотность, определенная флотационным методом, $\sigma_ф = 1{,}1$; $\sigma_x = 1{,}05$; $Z = 4$.

---

* Соединение 2,6-дихлор-1-нитробензола, а также описываемое ниже, 2, 4, 6-трибром-1-нитробензол и бензофенон были предоставлены нам П. П. Шорыгиным, и мы пользуемся случаем выразить ему свою благодарность.

Установлены следующие законы погасаний интерференций: hkl присутствуют любые, $0kl$ присутствуют любые, $h0l$ присутствуют любые, $hk0$ присутствуют любые, $h00$ присутствуют только при $h = 2n$ $0k0$ присутствуют только при $k = 2n$; $00l$ присутствуют только при $l = 2n$.

Кристалл принадлежит к ромбической системе и обладает пространственной группой $D_2^4 = P2_12_12_1$.

1,3,5-Тринитробензол [$C_6H_3(NO_2)_3$]

Согласно исследованиям Гертера и Ремера [3], кристаллы 1,3,5-тринитробензола обладают ромбической симметрией. Размер элементарной ячейки был ими определен: $a = 12{,}8$ Å; $b = 27{,}0$ Å; $c = 9{,}8$ Å.

Число атомов в элементарной ячейке $Z = 16$. Этими авторами приводятся следующие законы погасаний интерференций: hkl присутствуют только при $l = 2n$; $hk0$ только при $k = 2n$ и $h00$ только при $h = 2n$. На основании этих данных они приписывают кристаллу пространственную группу D_{2h}^{11}.

Необходимо указать, что выбор этой пространственной группы не обоснован, так как наличие независимого погасания $h \neq 2n$ при указанных данных не позволяет отнести кристалл ни к пространственной группе D_{2h}^{11} и ни к одной из известных пространственных групп ромбической системы.

Проведенные нами гониометрические и рентгенографические измерения кристаллов 1,3,5-тринитробензола подтвердили вышеприведенные размеры элементарной ячейки и принадлежность к ромбической системе.

Нами установлены следующие законы погасаний: hkl присутствуют любые; $hk0$ присутствуют только при $k = 2n$; $0kl$ присутствуют только при $l = 2n$; $h0l$ присутствуют только при $h = 2n$; $h00$ присутствуют только при $h = 2n$; $0k0$ присутствуют только при $k = 2n$; $00l$ присутствуют только при $l = 2n$.

Кристалл принадлежит к ромбической системе; его пространственная группа $D_{2h}^{15} = Pcab$.

1,3,6,8-Тетранитронафталин [$C_{10}H_4(NO_2)_4$]

Кристаллы 1,3,6,8-тетранитронафталина * получены медленным испарением из раствора в этиловом спирте. Кристаллы слегка окрашены в золотистый цвет, имеют форму иголок, образованных (рис. 5) пинакоидом b (010) и ромбическими призмами m (110) и k (011).

Рис. 5. Кристалл 1,3,6,8-тетранитронафталина

На основании гониометрических измерений можно было предположить, что кристалл принадлежит к ромбической системе и выбрать за кристаллографические направления осей a, b и c (см. рис. 8).

Лауэграммы, снятые вдоль этих направлений, согласуются с данными гониометрических измерений.

На рентгенограммах колебаний, снятых при колебании около осей a и b (рис. 6), обнаружены две системы слоевых линий — одна четкая, соответственно которой оси $a = 26{,}3$ kX, $b = 7{,}75$ kX, и вторая система, представляющая собой диффузные почти сплошные линии, соответственно которым периоды a и b должны удваиваться. На рентгенограммах колебания или вращения около оси c всегда выявляется только система четких слоевых линий, по которым период по оси c оказывается равным 5,54 kX.

* Приносим свою благодарность В. Г. Васильеву за предоставление нам этого соединения.



а





Рис. 6а. 1,3,6,8-тетранитронафталин. Рентгенограмма колебаний около оси a
Рис. 6б. 1,3,6,8-тетранитронафталин. Рентгенограмма колебаний около оси b

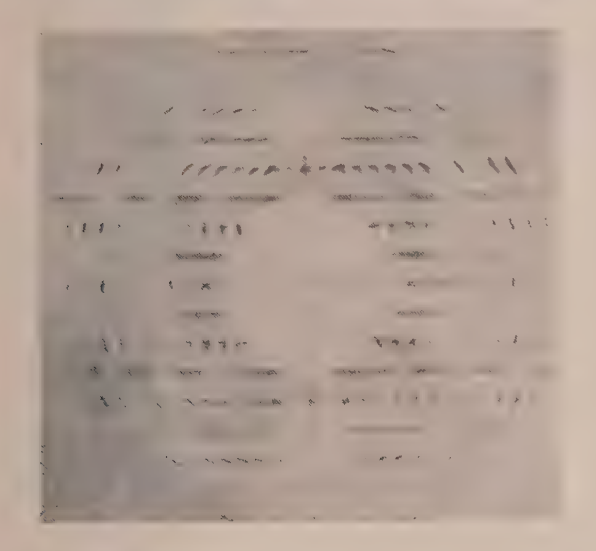


Рис. 7. 1,3,6,8-тетранитронафталин. Кфорограмма (неискаженное изображение обратной решетки), 2-я плоскость $a^* b^*$



Рис. 9. 2,4,6-тринитротолуол. Кфорограмма 1-й плоскости $a^* c^*$

Съемкой в рентгенгониометре КФОР выявлены следующие особенности интерференционной картины: 1) на снимке нулевой плоскости a^*b^* присутствуют только четкие рефлексы, расположенные в узлах сетки a^*b^*, соответствующей значениям $a = 26{,}3$ kX; $b = 7{,}75$ kX; 2) на снимках 1-й и 2-й * плоскостей $a^*\ b^*$ кроме четких рефлексов, расположенных аналогично нулевой плоскости, в центрах ячеек a^*b^* появляются слабые рефлексы, образующие диффузные линии, параллельные оси a^* (рис. 7); появление этих рефлексов заставляет удваиваться величины периодов a и b; 3) предположив, что $b = 15{,}5$ kX на снимках n-ых плоскостей a^*c^*, если n — четное число, получаем систему только четких рефлексов, если n — нечетное число — систему только диффузных рефлексов. При наложении кфорограмм легко видеть, что диффузные рефлексы имеют ту же периодичность, что и четкие рефлексы, но сдвинуты вдоль оси a на половину периода. Все особенности интерференционной картины хорошо видны на изображении F^2-тела (рис. 8).

Таким образом, если считать, что ячейку определяют только четкие рефлексы, размер ее будет: $a = 26{,}3$ kX; $b = 7{,}75$ kX; $c = 5{,}54$ kX; при $\sigma_{\text{п}} = 1{,}64$ число молекул в элементарной ячейке $Z = 4$. Для такой ячейки могут быть установлены следующие законы погасаний: hkl присутствуют любые, $h0l$ только при $h = 2n$; $hk0$ присутствуют любые, $0kl$ присутствуют только при $k + l = 2n$.

На основании этого может быть выбрана пространственная группа $D_{2h}^{16} = Pnam$ или $C_{2v}^{9} = Pna2$.

Если для определения элементарной ячейки учитывать также диффузные рефлексы, то ее размер будет: $a = 52{,}6$ kX; $b = 15{,}5$ kX; $c = 5{,}54$ kX и $Z = 16$. В этом случае законы погасаний не удовлетворяют ни одной из пространственных групп ромбической симметрии.

Рис. 8. 1,3,6,8-тетранитронафталин. Модель F^2-тела, — ячейка, соответствующая четким рефлексам, — — — ячейка, соответствующая диффузным рефлексам

Съемка описываемых выше кристаллов при температуре —110° С не внесла никаких изменений в наблюдаемую интерференционную картину. Этим исключается возможность объяснения появления диффузных линий вследствие тепловых колебаний.

Можно предполагать, что кристаллы тетранитронафталина, дающие такую сложную интерференционную картину, являются не истинными монокристаллами, а кристаллами с закономерными ошибками роста (полисинтетическими образованиями).

Рентгенографирование кристаллов тетранитронафталина, полученных из некоторых других растворителей (как, например, амилацетата, лигроина, уксусной кислоты), обнаруживает интерференционную картину, аналогичную вышеописанной.

Кристаллизация 1,3,6,8-тетранитронафталина из смеси ацетона с бензолом или толуолом приводит, очевидно, к образованию новых молекулярных соединений, весьма неустойчивых на воздухе. Вскоре после извлечения кристаллов из раствора на них появляются белые пятна в виде пра-

* Вследствие малых размеров оси $c = 5{,}54$ kX удается снять кфорограммы только до $n = 2$ включительно.

вильных квадратиков или прямоугольников площадью около 0,25 мм², постепенно заполняющих весь объем кристалла. На рентгенограммах такого «белого» кристалла видны только дебаевские кольца.

Кристаллы, выращенные из раствора 1,3,6,8-тетранитронафталина в смеси ацетона и бензола, имеют форму пластинок, образованных подобно кристаллам, получаемым из спирта. Гониометрическими и рентгенографическими измерениями установлена принадлежность кристалла к ромбической системе. Размер элементарной ячейки: $a = 26{,}4$ kX; $b = 8{,}85$ kX; $c = 7{,}15$ kX; пикнометрическая плотность $\sigma_п = 1{,}1$.

Установленный для этих кристаллов закон погасания интерференций: hkl присутствуют любые, $0kl$, $hk0$ и $h0l$ присутствуют любые; $0k0$ только при $k = 2n$; $h00$ только при $h = 2n$ и $00l$ только при $l = 2n$ — приводит к пространственной группе $D_2^4 = 2_1 2_1 2_1$.

Рентгенографические измерения кристаллов, выращенных из раствора 1,3,6,8-тетранитронафталина в смеси ацетона с толуолом, определили принадлежность их к ромбической системе и размер элементарной ячейки: $a = 29{,}5$ kX; $b = 16{,}4$ kX; $c = 7{,}54$ kX; $\sigma_п = 1{,}3$.

Ниже приводим сводную таблицу размеров элементарных ячеек кристаллов, получаемых при кристаллизации 1,3,6,8-тетранитротринафталина из различных растворителей.

Размер осей и число молекул в эл. ячейке	Кристаллизация из спирта		Кристаллизация из раствора в смеси ацетона с бензолом, kX	Кристаллизация из раствора в смеси ацетона с толуолом, kX
	Ячейка измерена только по четким рефлексам, kX	Ячейка измерена с учетом четких и диффузных рефлексов, kX		
a	26,3	52,6	26,4	29,5
b	7,75	15,5	8,85	16,4
c	5,54	5,54	7,15	7,54
Z	4	16	—	—

2,4,6-Тринитротолуол [$C_6H_2(NO_2)_3CH_3$]

Рентгенографическими измерениями Гертера и Ремера [3] установлены следующие размеры элементарной ячейки тринитротолуола: $a = 40{,}5$ Å; $b = 6{,}19$ Å; $c = 15{,}2$ Å, угол $\beta = 89°$; $Z = 16$. Ими приводятся следующие законы погасаний интерференций: $h0l$ присутствуют только при h или $l = 2n$; $hk0$ только при $h = 2n$; $0kl$ только при $k = 4, 8, 16$; $0k0$ только при $h = 2n$; $00l$ только при $l = 4, 8, 12$; hkl только при $h + l = 2n$.

На основании гониометрических измерений Кернера и Контарди [4], определивших, что тринитротолуол принадлежит к моноклинно голоэдрическому классу симметрии с отношением осей $a : b : c = 1{,}6404 : 1 : 0{,}61936$ и $\beta = 89°29'9''$, и на основании вышеприведенного закона погасаний Гертер и Ремер относят тринитротолуол к пространственной группе C_{2h}^6.

Следует указать, что приведенные выше указанными авторами законы погасаний не дают основания отнести кристалл ни к пространственной группе C_{2h}^6, ни к какой-либо другой пространственной группе моноклинной системы.

Если считать, что тринитротолуол, как это предположили Грот и Фридлендер [5], принадлежит к ромбической симметрии, то и тогда указанные законы погасаний не удовлетворяют ни одной из пространственных групп ромбической симметрии.

Проведенные нами рентгенографические исследования показали, что интерференционная картина, полученная при съемке кристаллов 2,4,6-тринитротолуола (рис. 9), сходна с вышеописанной картиной, получаемой при рентгеновской съемке кристаллов 1, 3, 6, 8-тетранитронафталина.

Диффузность на рентгенограммах тринитротолуола выражена значительно менее резко и не во всех кристаллах в одинаковой степени.

Очевидно, размеры элементарной ячейки и законы погасаний, установленные Ремером и Гертелем, были найдены с учетом рефлексов как на четких, так и на диффузных слоевых линиях, что привело к удвоению периодов по осям a и c, и неправдоподобным законам погасаний интерференций.

Если для определения размеров элементарной ячейки принимать во внимание только четкие рефлексы, размеры ее следующие: $a = 20{,}2$ kX; $b = 6{,}2$ kX; $c = 7{,}7$ kX и $Z = 4$.

Установленные для этих рефлексов законы погасаний hkl присутствуют любые; $h0l$ присутствуют любые; $0k0$ присутствуют только при $k = 2n$, соответствуют пространственной группе $C_{2h}^2 = P2_1/m$ или $C_2^2 = 2_1$.

Здесь так же, как в случае с 1,3,6,8-тетранитронафталином, можно высказать предположение, что мы имеем дело не с истинными монокристаллами *.

Приведенные результаты исследований кристаллов 1,3,6,8-тетранитронафталина, 2,4,6-тринитротолуола свидетельствуют о наличии в этих двух структурах некоторых периодических нарушений закономерного расположения атомных плоскостей, следствием чего являются описываемые выше аномальности интерференционных картин. Подобного рода аномалии, наблюдаемые в ряде других соединений, приведены в книге Джеймса [6], а также в недавно опубликованном исследовании Луцетти [7] на кристаллах безводной азотной кислоты.

Во всех цитируемых работах наблюдались одномерные нарушения периодичности в структуре. Как видно из вышеизложенного, в исследуемых нами кристаллах эти нарушения периодичности являются двумерными.

Выводы

1. Получены кристаллы и определены элементарные ячейки и пространственные группы следующих соединений: 1,8-дихлорнафталина, 2,6-дихлор-1-нитробензола, 2,4,6-трибром-1-нитробензола, бензофенона и 1,3,6,8-тетранитронафталина.

2. Проверены размеры элементарных ячеек и пространственные группы кристаллов соединений: 1,3,5-тринитробензола и 2,4,6-тринитротолуола.

3. В кристаллах 1,3,6,8-тетранитронафталина и 2,4,6,-тринитротолуола обнаружены некоторые аномальности интерференционной картины, свидетельствующие о наличии в структурах этих кристаллов периодических двумерных нарушений закономерного расположения атомных плоскостей.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
8.IX.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Beattie a. C. Whitmore, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 1546, 1933.
2. Г. С. Жданов и В. А. Поспелов, ЖЭТФ 15, 709, 1945.
3. E. Herter u. G. H. Römer, Z. phys. Chem., 22, 267, 1933.
4. G. Körner, A. Contardi, Atti Accad. Lincei, 16, 844, 1907.
5. Groth u. Friedländer, Zs. f. Krist., 3, 169, 1879.
6. Джеймс, Оптические принципы диффракции рентгеновых лучей, ИИЛ, Москва, 1950.
7. V. Luzzati, Acta Crystallographica, 4, 120, 1951.

* Следует указать, что высказанные предположения о размерах элементарных ячеек и выбор пространственных групп для этих последних двух соединений, определяемых только по четким рефлексам, нельзя считать доказанными и требуют дополнительных исследований.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

III. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ НЕКОТОРЫХ АЛКАДИЕНОВ С СИСТЕМОЙ ИЗОЛИРОВАННЫХ И СОПРЯЖЕННЫХ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

Е. Г. Трещова, В. М. Татевский, Р. Я. Левина, А. А. Файнзильберг и Е. А. Викторова

В одном из наших предыдущих сообщений [1] было описано исследование спектров комбинационного рассеяния нескольких алкадиенов симметричного строения с системой изолированных и сопряженных двойных связей: гексадиена-1,5(диаллил), гексадиена-2,4(дипропенил), 2,5-диметилгексадиена-1,5(диизобутенил) и 2,5-диметилгексадиена-2,4(диизокротил).

В настоящей работе нами исследованы спектры одного алкадиена с изолированной системой двойных связей: 2-метилпентадиена-1,4, и четырех алкадиенов сопряженного типа симметричного и несимметричного строения: 2,3-диметилбутадиена-1,3,2-метилпентадиена-2,4, гептадиена-2,4 и октадиена-2,4.

Спектр 2,3-диметилбутадиена-1,3 описан в литературе [2]; спектры остальных углеводородов в литературе не описаны.

Получение алкадиенов

2,3-Диметилбутадиен-1,3 получался дегидратацией пинакона над окисью алюминия; гептадиен-2,4 и октадиен-2,4 получены дегидратацией соответствующих непредельных спиртов:

$$CH_3CH = CH - CHO + RCH_2MgBr \rightarrow CH_3CH = CHOHCH_2R \rightarrow$$
$$\xrightarrow{-H_2O} CH_3 - CH = CH - CH = CHR$$

(где $R = C_2C_5$ и C_3H_7).

2-Метилпентадиен-1,4 (I) и 2-метилпентадиен-2,4 (II) получались дегидратацией диметилаллилкарбинола; при этом, кроме указанных двух углеводородов, образуется и 2-метилпентадиен-1,3 (III), не отделяющийся перегонкой от 2-метилпентадиена-2,4:

$$(CH_3)_2C(OH) - CH_2 - CH = CH_2 \xrightarrow{-H_2O} CH_2 = C(CH_3) - CH_2 - CH = CH_2 \quad (I)$$

$$\downarrow -H_2O \qquad\qquad\qquad \downarrow$$

$$(CH_3)_2C = CH - CH = CH_2 \quad (II) \qquad CH_2 = C(CH_3) - CH{=}CH{-}CH_3 \quad (III)$$

Для разделения этих двух алкадиенов сопряженного типа (II) и (III) смесь их обрабатывалась малеиновым ангидридом, с которым 2-метилпентадиен-2,4 (II) не вступает в реакцию.

Все полученные диеновые углеводороды перегонялись над натрием, на колонке в 25 или 50 теоретических тарелок.

Константы углеводородов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Алкадиены	Температура кипения °C	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найдено	MR_D вычисл.	EM_D
2-Метилпентадиен-1,4	56,5° (761 мм)	1,4053	0,6932	29,06	28,97	—
2-Метилпентадиен-2,4	76,3 (762 мм)	1,4520	0,7200	30,78	28,97	1,81
2,3-Диметилбутадиен-1,3	68,6° (762 мм)	1,4390	0,7262	29,74	28,97	0,77
Гептадиен-2,4	105—105,5° (756 мм)	1,4477	0,7323	35,14	33,59	1,54
Октадиен-2,4	132—132,5° (760 мм)	1,4580	0,7439	40,33	38,29	2,03

Аппаратура и методика измерения

Аппаратура, методика измерений и расчетов описаны нами подробно в предыдущих работах [1] и [3].

Интенсивности линий в спектрах измерялись на регистрирующем микрофотометре. Измерения производились при помощи внутренних эталонов, которыми служили хлороформ и толуол. Интенсивности линий хлороформа 669 (230) и толуола 1004 (445), используемые нами для пересчета интенсивностей линий в спектрах, алкадиенов, приведены выше в единицах циклогексановой шкалы, в которой интенсивность линий циклогексана 801 см$^{-1}$ принята равной 250 ед/см$^{-1}$ по спектру и на моль. В табл. 2 и 3 приведены спектры комбинационного рассеяния исследованных алкадиенов.

Значения частот и интенсивностей линий комбинационного рассеяния являются средними значениями, полученными из трех-шести измерений на разных пластинках (сходимость разных измерений вполне удовлетворительная).

Так же как и в предыдущих работах, значения интенсивностей линий выражены в указанной циклогексановой шкале и рассчитаны на см$^{-1}$ по спектру и на моль углеводорода. Интенсивности слабых линий спектра оценивались визуально по микрофотограмме или (для очень слабых линий) по спектрограмме — сравнением с соседними линиями, измеренными фотометрически.

Следует отметить, что контуры линий 1654 и 1663 см$^{-1}$ гептадиена-2,4 и 1654 и 1661 см$^{-1}$ октадиена-2,4 не разделяются полностью на микрофотограмме.

При расчете интенсивности каждой из линий этих дублетов измерялась высота соответствующих пиков микрофотограммы без разделения перекрывающихся контуров линий дублетов.

Для трех из изученных нами алкадиенов: гептадиена-2,4,2,3-диметилбутадиена-1,3 и 2-метилпентадиена-2,4 был сделан ряд снимков со щелью шириной 0,05 мм (3 см$^{-1}$ на спектре), на которых были измерены только наиболее интенсивные линии в области 1600—1670 см$^{-1}$ (табл. 4).

Во всех остальных случаях спектры снимались при ширине щели спектрографа 0,1 мм ($\sim$6 см$^{-1}$ на спектре).

Таблица 2

2-Метилпентадиен-1,4		2,3-Диметилбутадиен-1,3		2-Метилпентадиен-2,4	
Частоты	Интенсивн.	Частоты	Интенсивн.	Частоты	Интенсивн.
		224	(5)	207	(12; b)
260	(32)	274	(5)	250	(15; b)
369	(45)	406	(16; b)	307	(7)
415	(8)	467	(8)	363	(71)
445	(22; b)	494	(63)	437	(43)
504	(8)	552	(15)	524	(30)
632	(15)	689	(5)	556	(0)
705	(12)	729	(90)	764	(5)
765	(6; b)	892	(66; b)	813	(28)
826	(25; b)	955	(5)	863	(10)
889	(14)	965	(56)	893	(50)
919	(14)	1026	(199)	932	(10)
930	(13)	1150	(25)	951	(15)
987	(12)	1183	(8)	992	(30)
1014	(8)	1204	(6)	1067	(25)
1102	(10)	1241	(20)	1088	(25)
1152	(6)	1336	(53)	1147	(95; b)
1204	(37)	1380	(100)	1216	(310)
1219	(23)	1408	(260)	1293	(80)
1240	(25)	1440	(50)	1331	(190)
1267	(18)	1467	(40)	1356	(10)
1296	(70)	1630	(900)	1381	(65)
1323	(27)	1650	(70)	1418	(39)
1414	(75)	2878	(85)	1452	(116)
1430	(57)	2927	(217)	1601*	(125)
1642	(130)	2953	(100)	1623	(20)
1653	(120)	2987	(110)	1654	(1200; b)
2898	(130)	3008	(120)	2807	(95)
2930	(150)	3047	(210)	2864	(280)
2987	(130)	3098	(100)	2885	(315)
3003	(115)	3125	(120)	2922	(485; b)
3088	(60)	—	—	2970	(255)
				3012	(340)
				3050	(300)
				3092	(220)
				3128	(235)

Примечание: ф — фон, b — широкая полоса.

* Возможно, что линия 1601 см⁻¹ является повторением линии 1654 см⁻¹ от возбуждающей линии ртути 22995 см⁻¹.

Таблица 3

Гептадиен-2,4		Октадиен-2,4	
Частоты	Интенсивн.	Частоты	Интенсивн.
255	(10)	240	(6)
322	(40; b)	259	(8)
410	(12; b)	303	(14; ф)
458	(25)	409	(10; b)
474	(22)	460	(10; b)
505	(22)	505	(0; ф)
531	(18)	520	(6)
792	(19)	586	(5)
822	(19)	603	(5)
848	(29)	718	(5; ф)
868	(15)	769	(0; ф)
892	(30)	822	(16)
930	(12)	835	(19)
951	(17)	854	(6)
987	(17)	872	(10)
1012	(59)	893	(25)
1065	(36; b)	920	(6)
1107	(55)	953	(10)
1164	(160)	985	(5)
1170	(193)	1000	(8)
1219	(60)	1036	(24)
1240	(70)	1063	(20; b)
1260	(60)	1087	(30)
1270	(89)	1105	(40)
1296	(130)	1155	(89)
1346	(16)	1170	(147)
1378	(56)	1204	(65)
1416	(39)	1244	(95)
1435	(20)	1270	(85)
1448	(85; b)	1304	(78)
		1380	(64)
1654	(1300)	1415	(20)
1663	(1200)	1435	(50)
2854	(25)	1448	(77)
2876	(120)	1654	(1200)
2923	(140)	1661	(1100)
2946	(124)	2831	(23)
2966	(80)	2864	(43)
3001	(67)	2877	(122)
		2920	(170)
		2946	(136)
		2967	(82)
		3000	(82)
		3052	(144)
		3131	(80)

Таблица 4

Интенсивности характеристических линий алкадиенов, измеренные при щели спектрографа 0,05 (~ 3 см⁻¹)

2,3-Диметилбутадиен-1,3		2-Метилпентадиен-2,4		Гептадиен-2,4	
Частоты	Интенсивн.	Частоты	Интенсивн.	Частоты	Интенсивн.
1630	(678)	1654	(1060)	1654 1663	(1200) (1050)

Обсуждение результатов

2,3-Диметилбутадиен-1,3 ($CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$)

Углеводород содержит две смежные группы типа $R'R''C=CH_2$, причем двойные связи сопряжены.

Однако наиболее интенсивная линия спектра 1630 (900) имеет заметно сниженную частоту по сравнению с таковой (1650 $см^{-1}$) для группы $R'R''C=CH_2$ в алкенах.

Что касается другой линии в этой области — 1650 (70), то она имеет значение частоты, совпадающее с таковым для группы $R'R''C=CH_2$ в алкенах, однако эта линия значительно слабее.

Причины расщепления частоты в области 1600—1670 $см^{-1}$ на две компоненты 1630 и 1650 $см^{-1}$ пока не ясны.

Здесь могут быть предложены различные объяснения:

1. Расщепление объясняется чисто механическими причинами, и обе частоты относятся к одной и той же молекуле.

2. Частоты 1630 и 1650 $см^{-1}$ соответствуют различным молекулярным формам, отличающимся геометрической конфигурацией и, может быть, физическими свойствами отдельных связей.

Такими конфигурациями могли бы быть:

а) плоская конфигурация (цис- и трансформы, изомеры вращения) и повернутая;

б) две плоские конфигурации — изомеры вращения цис- и транс-

$$(CH_2=)(CH_3)C-C(=CH_2)(CH_3) \qquad (CH_2=)(CH_3)C-C(CH_3)(=CH_2)$$

Этот вопрос требует дополнительных исследований.

Объяснить присутствие в спектре линии 1650 (70) за счет примеси трудно, так как ее интенсивность слишком велика для примеси.

2-Метилпентадиен-1,4 ($CH_2=CH-CH_2-C(CH_3)=CH_2$)

Алкадиен содержит группы типа $RR'C=CH_2$ и $RCH=CH_2$, разделенные двумя простыми связями.

В спектре углеводорода имеются частоты, характерные для этих групп — 1653 (120) и 1642 (130) с интенсивностями, практически близкими к интенсивностям характеристических частот 1642 (120), для алкенов-1 [4].

Таким образом, в спектре 2-метилпентадиена-1,4 каждая из двойных связей проявляется независимо от другой. В спектре сохраняются линии, характерные по частоте и интенсивности для указанных групп, подобно тому как это было установлено нами [1] для других алкадиенов, содержащих изолированные двойные связи.

2-Метилпентадиен-2,4 ($CH_3-C(CH_3)=CH-CH=CH_2$)

Углеводород содержит группы типа $RCH=CH_2$ и $R'R''C=CHR'''$; двойные связи сопряжены.

Основная линия, характерная для двойной связи, 1654 (1200) очень широка; возможно, что она представляет собой наложение двух очень близких по частоте и широких линий, хотя контур линии и не показывает заметного расщепления. Частота этой линии имеет среднее значение между

частотами линий, характерных для указанных выше групп: 1642 см$^{-1}$ (для $RCH{=}CH_2$) и 1670 см$^{-1}$ (для $R'R''C{=}CHR'''$).

Вторая линия в этой области 1623 (20) слабая.

Происхождение линии 1601 см$^{-1}$ не ясно; возможно, что она является повторением линии 1654 см$^{-1}$ от возбуждающей линии ртути 22995 см$^{-1}$. (Проверить происхождение этой линии, возбуждая спектр ртутной линией 24705 см$^{-1}$, затруднительно, так как при этом линия 1601 см$^{-1}$ попадает на ртутный триплет 4358 Å.)

Гептадиен-2,4 ($CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$)

Углеводород содержит две группы типа $R'CH{=}CHR''$. В спектре имеются две близкие линии 1654 (1300) и 1663 (1200).

Гептадиен-2,4 может иметь четыре пространственных изомера: цис-цис-; цис-транс-; транс-цис и транс-транс-.

Судя по наличию в спектре указанных двух частот, можно предположить, что гептадиен-2,4, полученный дегидратацией непредельного вторичного спирта, является смесью всех или некоторых из указанных выше пространственных изомеров.

Некоторое понижение значений этих частот (1654 и 1663 см$^{-1}$) по сравнению с таковыми для цис- и транс-форм алкенов (1658 и 1672 см$^{-1}$) можно объяснить наличием сопряженной системы двойных связей (подобно тому как это имеее место для 2,3-диметилбутадиена-1,3).

Октадиен-2,4 ($CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$)

Углеводород содержит две группы типа $R'CH{=}CHR''$. Спектр его в области 1600—1670 см$^{-1}$ совершенно аналогичен спектру гептадиена-2,4, а также гексадиена-2,4 [1].

Сказанное выше по поводу спектра гептадиена-2,4 можно отнести полностью и к спектру октадиена-2,4.

Для сравнения спектров гексадиена-2,4, гептадиена-2,4 и октадиена-2,4 наиболее интенсивные и характерные линии в спектрах этих трех алкадиенов приведены отдельно в табл. 5.

Таблица 5

Гексадиен-2,4		Гептадиен-2,4		Октадиен-2,4	
Частоты	Интенсивн.	Частоты	Интенсивн.	Частоты	Интенсивн.
466	(30)	458	(25)	460	(10; b)
820	(28)	822	(19)	822	(16)
1150	(115)	1164	(160)	1155	(89)
1170	(185)	1170	(193)	1170	(147)
1241	(130)	1240	(70)	1244	(95)
1264	(40)	1260	(60)		
1270	(80)	1270	(89)	1270	(85)
1302	(160)	1296	(130)	1304	(78)
1382	(115)	1378	(56)	1380	(64)
1656	(1400)	1654	(1300)	1654	(1200)
1668	(890)	1663	(1200)	1661	(1100)

Выводы

1. Изучены спектры комбинационного рассеяния следующих алкадиенов: 2-метилпентадиена-1,4; 2,3-диметилбутадиена-1,3; 2-метилпентадиена-2,4; гептадиена-2,4; октадиена-2,4. Интенсивности линий в спектре измерены фотометрически в единой объективной шкале.

2. Результаты исследования спектров подтверждают выводы, сделанные в нашей предыдущей работе [1].

В спектре алкадиенов с изолированными двойными связями имеется в области 1600—1680 $см^{-1}$ или одна сильная линия с интенсивностью, приблизительно вдвое большей, чем у алкенов, или две сильных линии, суммарная интенсивность которых приблизительно вдвое больше, чем у алкенов [4—6].

В спектре алкадиенов с сопряженными двойными связями интенсивность характеристических линий в области 1600—1680 $см^{-1}$ примерно на порядок превосходит интенсивность характеристической линии в этой области у алкенов.

3. Проведено сравнение спектров Н-алкадиенов с системой сопряженных двойных связей: гексадиена-2,4; гептадиена-2,4 и октадиена-2,4. Установлена приблизительная повторяемость для всех трех алкадиенов ряда линий по частоте и интенсивности.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 8.IX.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Татевский, Е. Г. Трешова, В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина, Журн. физ. химии, 23, 657, 1949.
2. A. Dadien, K. W. F. Kohlrausch, Ber., dtsch. chem. Ges., 63, 1930, 1651.
3. Е. Г. Трещова, В. М. Татевский, Вестн. Моск. гос. ун-та, № 11, 149, 1948.
4. Е. Г. Трещова, А. П. Акишин, В. М. Татевский. Журн. аналит. химии, 3, 75, 1948.
5. П. А. Акишин, В. М. Татевский, ДАН, 76, 527, 1951.
6. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Е. Г. Трещова, В. Н. Костин, А. С. Окуневич, Уч. записки МГУ, кн. 8, вып. 151, 139, 1951.

ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ОТ ЧАСТОТЫ ПАДАЮЩЕГО СВЕТА

А. И. Финкельштейн и П. П. Шорыгин

Интенсивность линий (полос) в спектрах комбинационного рассеяния света сильно зависит от частоты возбуждающего света. Исследование этой зависимости является важной проблемой молекулярной спектроскопии, так как дает путь для изучения природы комбинационного рассеяния и связи между спектрами рассеяния и спектрами поглощения; оно может играть также вспомогательную роль при структурно-аналитических исследованиях.

Согласно теории Плачека [1], развитой для случаев, когда область электронных полос поглощения далека от области частот ν возбуждающего света, интенсивность комбинационной линии (линии, полосы комбинационного рассеяния) I_n пропорциональна четвертой степени частоты линии рассеянного света $(\nu - \omega_n)$; при этом

$$I_n = \text{const} \frac{(\nu - \omega_n)^4}{\omega_n} (45A^2 + 13B^2), \tag{1}$$

где ω_n — ядерная колебательная частота, A и B — среднее значение и анизотропия тензора $\frac{\partial \alpha}{\partial Q_n}$ — производной поляризуемости молекулы по ядерной нормальной координате.

Полуклассическая трактовка комбинационного рассеяния света, развитая П. П. Шорыгиным [2] и М. В. Волькенштейном [3], исходит из выражения квантовой теории для поляризуемости молекулы

$$(\alpha_\sigma)_{00} = \frac{1}{h} \sum_e V_e (M_\sigma)^2_{0e},$$

где $V_e = \frac{2\nu_{0e}}{\nu^2_{0e} - \nu^2}$, $(M_\sigma)_{0e}$ — матричные элементы дипольного момента, отвечающего электронному переходу $0 \rightarrow e$, ν_{0e} — частоты электронных переходов $0 \rightarrow e$; σ — индексы декартовых компонент x, y, z. Интенсивность линии комбинационного рассеяния определяется тогда компонентами $\frac{\partial \alpha_\sigma}{\partial Q_n}$

$$\frac{\partial \alpha_\sigma}{\partial Q_n} = \frac{1}{h} \sum_e \left[V_e \frac{\partial}{\partial Q_n} \left| (M_\sigma)_{0e} \right|^2 + \left| (M_\sigma)_{0e} \right|^2 \frac{\partial V_e}{\partial Q_n} \right]. \tag{2}$$

Выражение (2) показывает, что величина $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$ зависит от частоты падающего света. Качественные соображения [2,3] говорят в пользу того, что члены $(M_\sigma)^2_{0e} \frac{\partial V_e}{\partial Q_n}$ имеют большее значение, чем первые члены уравнения (2).

Согласно уравнению интенсивность линии комбинационного рассеяния определяется характером уровней электронного возбуждения e. Каждый уровень дает определенный вклад в суммарную величину $\frac{\partial\alpha_\sigma}{\partial Q_n}$; относительное значение его для разных комбинационных линий одной молекулы может быть совершенно различным. Определение роли отдельных уровней представляет собой сложную задачу. Однако в простейшем случае, когда для интенсивности данной линии играет решающую роль один электронный уровень, задача упрощается; экспериментальные данные о зависимости интенсивности от частоты падающего света ν (для трех разных частот ν) позволяют в этом случае определить частоту, соответствующую эффективному электронному уровню, при помощи уравнения (2), опуская суммирование по e [2]. В более общем случае таким путем определить частоты, отвечающие нескольким эффективным электронным уровням, нельзя; вместо этих частот вычисление таким способом дает некоторое значение частоты, которое будет лежать в большинстве случаев между действительными значениями частот, отвечающих эффективным электронным уровням. Это значение частоты отвечает, так сказать, «центру тяжести» таких уровней; мы будем называть его кратко «эффективной частотой» электронных переходов $\nu_э$. Значение $\nu_э$ должно совпадать с частотой ν_e эффективного электронного уровня, если эффективным является только один такой уровень.

Для того чтобы сделать оценку роли отдельных электронных уровней для интенсивности линий комбинационного рассеяния, необходимо прежде всего выразить матричные элементы дипольного момента через доступные для опытного определения величины «силы осцилляторов»:

$$f_e = \frac{8\pi^2 m\nu_e}{3he^2}\sum_\sigma \left|(M_\sigma)_e\right|^2.$$

где e и m — заряд и масса электрона.

Рассматривая случаи, когда можно пренебречь первыми членами в уравнении (2), выразим среднее значение производной поляризуемости по нормальной координате следующим образом:

$$A_n = \frac{1}{3}\sum_\sigma \frac{\partial\alpha_\sigma}{\partial Q_n} = -\frac{2}{3h}\sum_e \frac{\nu_e^2+\nu^2}{(\nu_e^2-\nu^2)^2}\frac{\partial\nu_e}{\partial Q_n}\sum_\sigma (M_\sigma)_e^2 =$$

$$= \text{const}\sum_e \frac{f_e}{\nu_e}\,\frac{\nu_e^2+\nu^2}{(\nu_e^2-\nu^2)^2}\frac{\partial\nu_e}{\partial Q_n}.$$

Анизотропию тензора рассеяния (B_n) можно определить из выражения для степени деполяризации ρ полосы комбинационного рассеяния:

$$\rho = \frac{6B_n^2}{45A_n^2+7B_n^2}.$$

Тогда для интенсивности линии комбинационного рассеяния для случая, когда $A \neq 0$, получим следующее выражение:

$$I_n = \text{const}\,\frac{(\nu-\omega_n)^4}{\omega_n}\cdot\frac{1+\rho}{6-7\rho}\left[\sum_e \frac{\nu_e^2+\nu^2}{(\nu_e^2-\nu^2)^2}\cdot\frac{f_e}{\nu_e}\,\frac{\partial\nu_e}{\partial Q_n}\right]^2. \qquad (3)$$

Величины $\frac{\partial\nu_e}{\partial Q}$ для ряда электронных уровней двухатомной молекулы или связи между двумя атомами можно считать приближенно пропорцио-

нальными изменению междуатомного расстояния при электронном возбуждении.

На основе вышеизложенного можно сделать оценку относительного значения отдельных электронных уровней для интенсивности линии C=C в спектре комбинационного рассеяния этилена, используя данные [4,5,6,7]. Величина f для полосы поглощения 1630 Å — по данным [7]; значение f для других полос оценено по виду спектра [4].

Результаты качественной оценки параметров уравнения (3) показывают, что электронный уровень, соответствующий полосе поглощения этилена 1630 Å, в основном определяет интенсивность комбинационной линии C=C. У других олефинов, повидимому, имеет главное значение такой же уровень, так как характер спектров поглощения у разных олефинов весьма сходен. Полиены, так же как и моноолефины, обладают очень интенсивной длинноволновой полосой и рядом менее интенсивных полос в коротковолновой области спектра [8, 9]. Колебательная частота двойной связи в тонкой структуре длинноволновой полосы поглощения имеет меньшую величину, чем у других полос. Поэтому можно ожидать, что у олефинов и диенов ближний электронный уровень будет иметь преобладающее значение для интенсивности линии комбинационного рассеяния C=C.

Эти предположения подтверждаются полученными нами опытными данными по зависимости интенсивности линий комбинационного рассеяния от частоты возбуждающего света, приведенными ниже (в табл. 1).

В этой работе, в отличие от других исследований [10—13], были измерены не отношения интенсивностей падающего и смещенного рассеянного излучения, а отношения интенсивностей двух близких по частоте комбинационных линий. При таких измерениях легче достигнуть удовлетворительной точности, так как здесь производится сравнение близких по интенсивности линий. Для измерений применялись обычные приемы фотографической фотометрии с нанесением марок почернения и фотометрированием при помощи регистрирующего микрофотометра с двух-трехкратными повторными измерениями.

Для вычисления эффективной электронной частоты $\nu_э$ в простейшем случае, когда допустимо пренебречь первыми членами в уравнении (2), в которые входят производные от $|(M_\sigma)_{0e}|^2$, можно использовать уравнение:

$$\frac{\partial \alpha_\sigma}{\partial Q_n} = \mathrm{const}\,\frac{\nu_э^2 + \nu^2}{(\nu_э^2 - \nu^2)^2}\,\frac{\partial \nu_e}{\partial Q_n}.$$

Отношение интенсивностей I_1' и I_1'' двух комбинационных линий одного и того же вещества или двух линий разных веществ при частоте возбуждающего света ν_1 можно определить тогда выражением:

$$\frac{I_1'}{I_1''} = \mathrm{const}\,\frac{(\nu_э'^2 + \nu_1^2)^2}{(\nu_э'^2 - \nu_1^2)^4}\,\frac{(\nu_э''^2 - \nu_1^2)^4}{(\nu_э''^2 + \nu_1^2)^2}, \tag{4}$$

где $\nu_э'$ и $\nu_э''$ — эффективные частоты, отвечающие двум линиям комбинационного рассеяния.

Зная отношение $\frac{I'}{I''}$ для трех возбуждающих частот ν_1, ν_2 и ν_3, можно, решая систему уравнения типа (4), вычислить $\nu_э'$ и $\nu_э''$. Если известна одна из величин $\nu_э$, то вторую можно вычислить по данным $\frac{I'}{I''}$ для двух возбуждающих частот.

Результаты измерений отношений $\frac{I'}{I''}$ различных пар комбинационных линий при разных возбуждающих частотах приведены в табл. 1. В качестве

Таблица 1

Название соединения или смеси		Результаты измерений $\frac{I'}{I''}$			
		$\nu_1 = 18307$	$\nu_2 = 22938$	$\nu_3 = 24705$	$\nu_4 = 27388$
Циклогексадиен + гексен-1	$\frac{I_{1576}}{I_{1642}}$	—	1,15	—	1,41
Аллооцимен + циклогексадиен	$\frac{I_{1626}}{I_{1576}}$	0,57	0,71	0,80	~1,25
Стирол	$\frac{I_{1631}}{I_{1600}}$	1,15	1,54	1,74	1,99
Кротоновый альдегид	$\frac{I_{1690}}{I_{1640}}$	2,05	1,85	1,96	—
Нитробензол + нитропропан	$\frac{I_{1348}}{I_{1380}}$	0,70	1,02	1,29	—
п-Нитрофенол + нитропропан	$\frac{I_{1336}}{I_{1480}}$	0,43	1,08	1,79	—
п-Нитрофенол + нитропропан	$\frac{I_{1600}}{I_{1380}}$	0,28	0,31	—	—
м-Хлорнитробензол + + нитропропан	$\frac{I_{1600}}{I_{1380}}$	1,87	2,24	—	—
Бензонитрил + ацетонитрил	$\frac{I_{2228}}{I_{2251}}$	—	1,05	—	1,33

пары сравниваемых линий были выбраны или две линии одного и того же вещества, или линии двух разных веществ, составлявших бинарную смесь с подходящим соотношением компонент. В первом столбце таблицы указано название соединения или состава бинарной смеси. Во втором столбце указано, для каких линий комбинационного рассеяния измерялось отношение $\frac{I'}{I''}$ (индексы у I означают здесь колебательные частоты измеряемых комбинационных линий в см$^{-1}$). Интенсивность I' в числителе везде относится к соединению, указанному в первом столбце на первом месте. В четырех последних столбцах таблицы даны найденные на опыте значения $\frac{I'}{I''}$ при разных частотах вобуждающего света ν_1, ν_2, ν_3 и ν_4 (частоты возбуждающего света указаны в см$^{-1}$). Значения $\nu_э$ имеют характер лишь пробной грубой оценки.

Результаты расчетов $\nu_э$ для изученных линий комбинационного рассеяния, сделанных на основании данных табл. 1 при помощи уравнения (4), приведены в табл. 2. Во втором столбце табл. 2 указаны колебательные частоты линий комбинационного рассеяния, в третьем столбце — отнесение частоты к определенным химическим связям или атомной группе, в последнем столбце — частота ν_e ближайшей полосы, наблюдаемой в спектре поглощения (все частоты выражены в см$^{-1}$).

Как видно из таблицы, величины $\nu_э$ для комбинационных линий C=C гексена, циклогексадиена и аллооцимена близки к частотам ν_e длинноволновых, наиболее интенсивных полос поглощения. Это подтверждает предположение о главной роли для интенсивности комбинационных линий C=C того электронного уровня, который соответствует ближней полосе поглощения.

Спектры поглощения карбонильных соединений резко отличаются от спектров олефинов. Так, у ацетона две ближние полосы поглощения (2800

и 1990 Å) имеют небольшую интенсивность (соответствующие им величины f составляют 0,0004 и 0,032); интенсивная полоса поглощения лежит в области 1520 Å [14]. Именно эта полоса, согласно расчету Мак-Мюррея [15], аналогична полосе поглощения этилена 1630 Å. Вполне возможно, что интенсивность комбинационной линии C=O определяется главным

Таблица 2

Название соединений	ω см$^{-1}$	Отнесение ω к связи	$\nu_э$ см$^{-1}$	ν_e см$^{-1}$
Гексен-1	1642	C=C	50 000	58 000
Циклогексадиен-1,3	1576	C=C	45 000	50 000
Аллооцимен	1626	C=C	40 000	37 000
Нитропропан	1380	NO_2	50 000	45 500
Нитробензол	1348	NO_2	41 000	39 000
п-Нитрофенол	1343	NO_2	33 000	32 000

образом тем электронным уровнем, который соответствует полосе поглощения ацетона 1520 Å. В пользу этого говорят результаты измерения отношения интенсивности линий C=C и C=O в спектре комбинационного рассеяния кротонового альдегида, которое мало изменяется при изменении частоты падающего света; это указывает на близость величин $\nu_э$ для обеих линий.

Частота $\nu_э$, соответствующая комбинационной линии симметричного колебания нитрогруппы у нитросоединений, оказалось близкой к частоте ν_e ближней, наиболее интенсивной полосы в спектре поглощения. Дауб и Ванденбельт [16] проследили изменения в положении этой полосы у различных производных нитробензола. Используя данные по спектрам поглощения [16,17,18], можно было бы по уравнению (3) приблизительно оценить различия в интенсивности комбинационной линии нитрогруппы у разных производных нитробензола. Однако мы не располагаем данными для оценки величин $\frac{\partial \nu_e}{\partial Q_n}$ для разных нитросоединений. Можно все же сделать попытку сравнительной оценки интенсивности комбинационной линии нитрогруппы у ряда ароматических, соединений, предположив постоянство $\frac{\partial \nu_e}{\partial Q_n}$ в этом ряду. Тогда близость данных такой оценки по данным об интенсивности линий поглощения и прямых опытных данных по интенсивности линий комбинационного рассеяния может быть расценена как довод за то, что величины $\frac{\partial \nu_e}{\partial Q_n}$ в данном ряду соединений мало различаются. В действительности, между опытными данными и вычисленными по уравнению (3) получается качественное сходство.

Исследование зависимости интенсивности линии бензольного кольца ($\omega \cong 1600$ см$^{-1}$) от частоты возбуждающего света ν показывает, что интенсивность этой полосы при увеличении ν возрастает медленнее, чем интенсивность полос C=C и NO_2 у стирола и нитрофенола. Расчет $\nu_э$ для полос 1600 см$^{-1}$ по формуле (4) дает для стирола и п-нитрофенола значения 47 000, и соответственно, 43 000 см$^{-1}$. Значительно ближе к видимой части спектра имеются довольно интенсивные полосы поглощения. Поэтому по полученным данным определить, какая из полос поглощения относится к наиболее эффективному электронному уровню, нельзя; вполне возможно, что ближние полосы поглощения здесь не имеют существенного значения для интенсивности.

Выводы

Исследована зависимость относительной интенсивности линий в спектрах комбинационного рассеяния от частоты возбуждающего света на примерах непредельных и ароматических соединений. По полученным данным сделана пробная оценка значения частот электронных переходов, соответствующих уровням электронного возбуждения, ответственным за интенсивность линий комбинационного рассеяния.

Исследована связь между интенсивностью линий комбинационного рассеяния и спектрами поглощения.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
22.IX.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Плачек, Рэлеевское рассеяние и раман-эффект, ОНТИ, Харьков, 1935.
2. П. П. Шорыгин, Журн. физ. химии, 21, 1125, 1947; Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 576, 1948.
3. М. В. Волькенштейн, ЖЭТФ, 18, 74, 1948.
4. W. Price, W. Tutte, Proc. Roy. Soc., A, 174, 207, 1940.
5. P. Birge, Phys. Rev., 25, 240, 1925.
6. R. Mecke, Z. f. Phys., 32, 823, 1925.
7. J. Platt, H. Klevens, W. Price, Journ. Chem. Phys., 17, 466, 1949.
8. G. Scheibe, R. Pummer, Ber. 60, 2163, 1927.
9. W. Price, Walsch, Proc. Roy. Soc., A, 173, 220, 1940; 179, 201, 1941; 185, 182, 1946.
10. M. Werth, Phys. Rev., 39, 299, 1932.
11. L. Ornstein, J. Rekveld, Z. f. Phys., 61, 543, 1930.
12. G. Ellenberger, Ann. Phys., 14, 221, 1932.
13. J. Rekveld, Z. f. Phys., 68, 543, 1931.
14. A. Dunkan, Journ. Chem. Phys., 3, 131, 1935.
15. H. McMurrey, Journ. Chem. Phys., 9, 231, 1941.
16. L. Doub, J. Vandenbelt, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 2714, 1947; 71, 2414, 1949.
17. L. Dede, A. Rosenberg, Ber. 67, 137, 1934.
18. K. Wolf, W. Harold, Z. phys. Chem., B, 13, 201, 1931.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ИСПУСКАНИЯ НАГРЕТЫХ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Н. Г. Ярославский и А. Н. Александров

В настоящее время молекулярный спектральный анализ ограничивается использованием инфракрасных спектров поглощения исследуемых соединений. Между тем очень тонкие, порядка нескольких сотых долей миллиметра, слои жидких, твердых и газообразных органических веществ, нагретых до температуры, превышающей комнатную, дают в испускании характерные для каждого соединения инфракрасные спектры [1] *.

Спектры испускания, являясь в основном обращением спектров поглощения, состоят из отдельных максимумов испускания, которые появляются в результате теплового возбуждения колебаний отдельных связей и групп в молекулах. По мере увеличения толщины слоя дискретность спектра, характеризующая особенности молекулярной структуры, исчезает, и сам спектр представляет неспецифическое излучение с распределением энергии, близким к распределению энергии абсолютно черного тела при данной температуре.

Эмиссионный спектральный анализ в инфракрасной области, являясь дополнением к обычному методу инфракрасного поглощения, открывает перспективы изучения не только равновесного температурного состояния нагретого объекта, когда выполняется закон Кирхгофа, но также позволяет исследовать неравновесные процессы, например динамику химической реакции, идущей в тонком слое и обнаруживаемой по инфракрасному спектру испускания образующихся продуктов. Сопоставление спектра поглощения объекта с его относительным (по отношению к «черному телу») спектральным испусканием, кроме того, дает возможность однозначно установить, носит ли изучаемое явление равновесный или неравновесный характер.

Интенсивность полос в спектре испускания вещества, нагретого до температуры, лишь в несколько раз превышающей комнатную, весьма мала, и для обнаружения спектра требуется высокочувствительная приемно-регистрирующая аппаратура. Поэтому только в последнее время удалось получить дискретные спектры испускания тонких нагретых пленок наиболее простых объектов — органических высококипящих вакуумных масел и проследить влияние температуры и толщины слоя на вид спектра и интенсивность полос испускания [1]. Более ранние попытки получения таких спектров оказались неудачными и потому, что применялись слишком толстые слои исследуемых веществ, при которых дискретность спектра исчезает.

Задача настоящей работы заключалась в разработке метода получения инфракрасных спектров испускания в области от 1 до 15 μ различных нагретых объектов в жидком, расплавленном и твердом состояниях и выяснении пригодности методики для применения ее к вопросам молекулярного структурного анализа различных классов соединений.

Схема установки для регистрации спектров испускания приведена на рис. 1.

---

* В случае газообразных органических соединений, находящихся при атмосферном давлении, толщина слоя должна составлять несколько сантиметров.

В качестве спектрального прибора *1* использовался автоколлимационный инфракрасный регистрирующий монохроматор ИСП-14ᵃ системы А. Н. Теренина и Г. Г. Неуймина [2] с 70° призмой из сильвина (фокусное расстояние зеркала 315 мм, относительное отверстие 1 : 5). Запись спектра производилась автоматически при помощи отраженного от зеркальца гальванометра светового пучка, фокусируемого на поверхность барабана с фотобумагой.

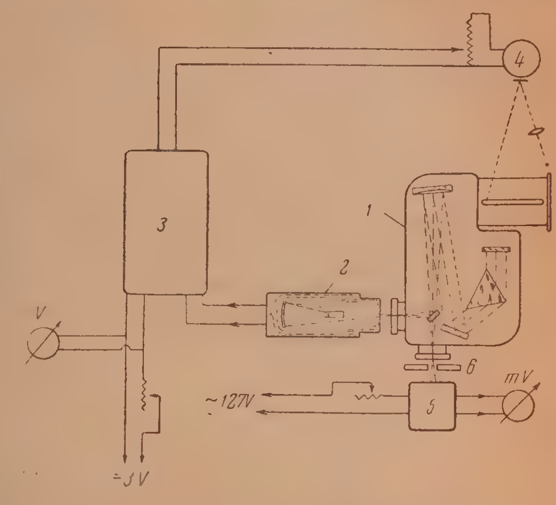


Рис. 1. Схема установки. *1* — монохроматор ИСП-14, *2*-приемное устройство, *3* — усилитель ФЭОУ 14, *4*—записывающий гальванометр, *5*—излучатель, *6*—диафрагма с проточной водой

Спиральный кулачок прибора с шагом 10 мм позволял производить непрерывную запись спектра в интервале длин волн от 1 до 15 μ на ленте фотобумаги длиной 30 см, линейная скорость перемещения которой изменялась в пределах от 4 до 20 мм/мин. Таким образом, для записи всего спектра требовалось время от 15 мин. до 1 часа, которое определялось инерционностью приемно-усилительной части установки, а также структурой записываемого спектра.

Приемно-усилительная часть состояла из приемника *2* и усилителя *3*, на выходе которого подключался зеркальный записывающий гальванометр *4*. Приемником *2* спектрально разложенной радиации от нагретой пленки объекта служил компенсированный термоэлемент Б. П. Козырева (сопротивление одной ленты 3, 5 Ω, чувствительность порядка 0,5 V на 1 W падающей энергии, время установления около 0,1 сек.). Для термоизоляции приемника от воздействия внешних тепловых помех последний располагался внутри дьюаровского стакана, закрытого другим стаканом с отверстием для прохода радицаии. Внутри основного стакана помещалось и сферическое зеркало для фокусировки выходящего из щели монохроматора расходящегося пучка на один из спаев термоэлемента. Термоэлемент подключался к входному гальванометру фотоэлектрооптического двухкаскадного усилителя ФЭОУ-14 *3* системы Б. П. Козырева [3]. Выходной записывающий гальванометр *4* усилителя для большей компактности установки располагался вертикально над барабаном спектрометра на расстоянии 1 м.

Выбор фотоэлектрооптического усилителя определялся тем, что по сравнению с имеющимися в нашем распоряжении устройствами для регистрации малых потоков радиации, установка с термоэлементом и усилителем ФЭОУ-14 обладала наивысшей чувствительностью (порядка 10^{-10} W/мм); кроме того, это устройство выгодно отличалось от других простотой конструкции.

Отрицательным качеством усилителя ФЭОУ-14 является связанная с сильным переуспокоением входного гальванометра значительная

инерционность всего устройства (постоянная времени системы термоэлемент — усилитель составляла 15 сек.), которая и была причиной большой длительности записи спектров*.

Другим недостатком подобных усилительных устройств, имеющих большую постоянную времени и работающих без применения модуляции светового пучка и дальнейшего электронного усиления, является систематическое сползание нулевой линии вследствие температурных влияний на различные части установки. На приведенных ниже спектрограммах наклон нулевой линии определялся неустановившимся тепловым равновесием между источником излучения (нагретый излучатель) и приемником.

При получении спектров испускания источником радиации служила сама кювета с веществом, помещенная в специальном нагревателе. При выборе конструкции такого излучателя существенным было то обстоятельство, что задняя стенка излучателя должна по возможности либо хорошо отражать лучи, либо быть хорошо прозрачной для выбранного участка длин волн. В противном случае значительный фон «черного» излучения будет маскировать линии и полосы исследуемого спектра. Фон «черного» излучения сильно снижается, если задней стенкой излучателя служит прозрачная пластинка из каменной соли или флуорита (для области спектра до 10 μ), а не полированная поверхность алюминия, как это имело место в иностранной работе [1] и наших первых опытах. Кроме того, при исследовании различных веществ полированная алюминиевая поверхность портится вследствие химического взаимодействия с веществом, и снижение ее отражательной способности приводит к возрастанию фона. Поэтому в настоящих опытах излучатель представлял собой обычную кювету, состоящую из двух пластинок каменной соли и тонкой калиброванной кольцевой прокладки, сжимаемых резьбовой обоймой.

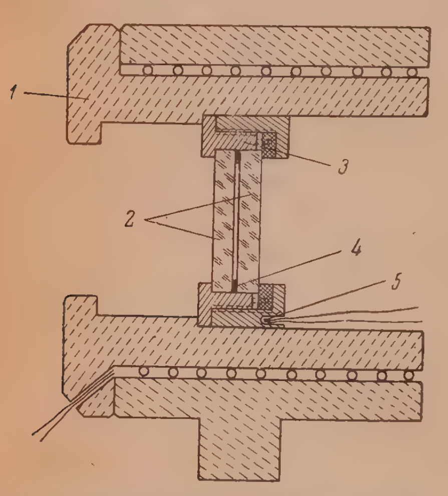


Рис. 2. Излучатель. *1* — нагреватель, *2* — пластинки из каменной соли, *3* — резьбовая обойма, *4* — кольцевая прокладка, *5* — термопара

Кювета помещалась в электрический нагреватель — цилиндрическую шамотовую печь с открытыми передней и задней стенками (рис. 2).

Для сравнения спектров испускания исследуемых объектов с кривой распределения энергии в спектре «черного» тела при данной температуре в полость нагревателя вместо кюветы помещался металлический цилиндр со щелью, являющийся аналогом «черного» тела. В этом случае передняя и задняя стенки нагревателя теплоизолировались. Измерение температуры как кюветы, так и полости «черного» тела, производилось при помощи градуированной термопары.

Как показано на рис. 1, излучатель устанавливался непосредственно у входной щели монохроматора. Для исключения вредных тепловых воздействий на монохроматор и приемник между излучателем и щелью прибора помещалась охлаждаемая проточной водой диафрагма с узкой щелью

* В настоящее время Б. П. Козыревым в ЛЭТИ разработаны подобные устройства со значительно меньшей постоянной времени (до 1 сек.).

6, через которую в монохроматор проникала лишь полезная часть радиации.

При съемках спектров поглощения кювета в нагревателе просвечивалась пучком света, направляемым при помощи вогнутого зеркала от источника радиации (штифта Нернста) на входную щель монохроматора. В этом случае прибор регистрировал кривую распределения энергии источника, искаженную, как обычно, поглощением исследуемого вещества.

При помощи описанной аппаратуры были получены спектры испускания жидких, расплавленных и твердых органических соединений: вакуумного масла, бензальдегида, формамида, гидрохинона, резорцина, органических кислот (бензойной, пальмитиновой, адипиновой), твердых полимерных пленок, целлофана, порошка фуксина и др.

Выбор перечисленных объектов был обусловлен их высокой химической устойчивостью благодаря сравнительно высоким точкам кипения (250—300° С).

На рис. 3 и 4 представлены записанные прибором спектрограммы испускания тонких (0,015 мм) пленок окисленного вакуумного масла и

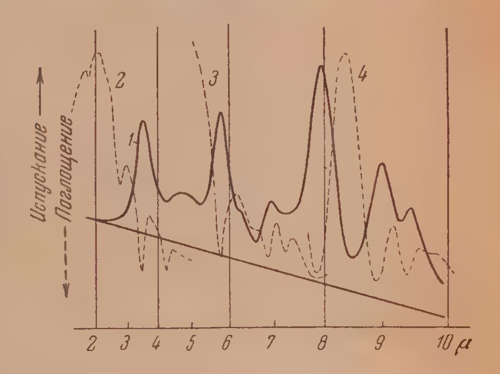


Рис. 3. Вакуумное масло, $T = 230°C$. Спектрограммы испускания (1) и поглощения (2, 3 и 4) нагретой до 230°C пленки вакуумного масла при толщине 0,015 мм. Спектры сняты при различных щелях монохроматора

бензальдегида, нагретых до температур 230° и 140° С соответственно, а на рис. 5 и 6 — спектрограммы испускания расплавленного резорцина (120° С) и порошка фуксина (200° С).

На записях отчетливо видны отдельные максимумы испускания, являющиеся следствием возбуждения колебаний в связях O—H, N—H, C—H, C=O, C—C и группах NH_2, CH_2 и CH_3 молекул. Повышенная интенсивность

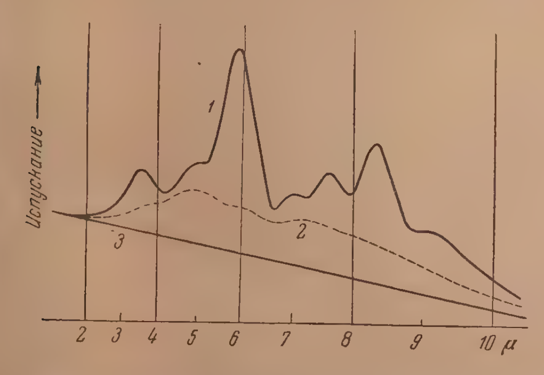


Рис. 4. Бензальдегид, $T = 140°C$. 1 — спектр испускания нагретой до 140°С пленки бензальдегида; 2 — фон «черного» излучения загрязненной кюветы; 3 — нулевая линия

полосы испускания C=O (5,9 μ для бензальдегида и формамида и у 5,75 μ для окисленного вакуумного масла) по сравнению с интенсивностью других полос испускания объясняется наличием большого дипольного момента связи C=O и, кроме того, тем обстоятельством, что кривая распределения энергии в спектре «черного» тела, нагретого до 150—200° С, в об-

ласти около 6 μ имеет максимум. Для получения истинных интенсивностей полос испускания следует производить пересчет полученных спектрограмм и приводить их к относительному (по отношению к испусканию «черного» тела) процентному испусканию.

Вследствие малой интенсивности спектров испускания ширина щелей монохроматора по необходимости была значительной (от 0,6 до 1,5 мм), что приводило к более худшему спектральному разрешению, чем то, которое имело место при записях спектров поглощения, изображенных на приведенных рисунках в виде штриховых линий.

На некоторых объектах нами было замечено появление при нагревании интенсивной полосы испускания около 5,8 μ (C=O), связанное, очевидно,

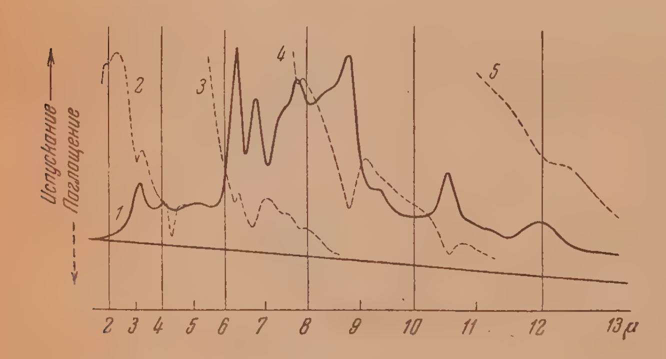
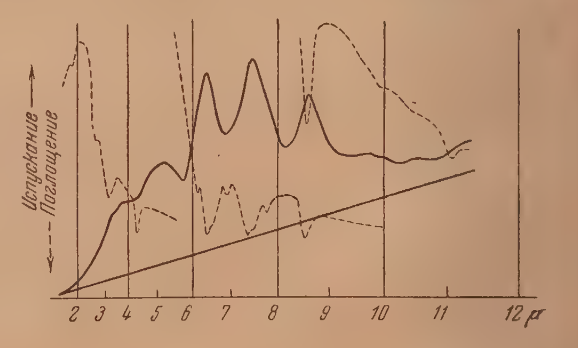


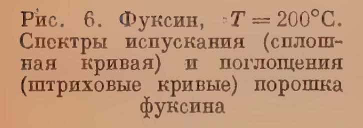
Рис. 5. Резорцин, $T = 210°C$. Спектрограммы испускания (*1*) и поглощения (*2*, *3*, *4* и *5*) расплавленного при 210°C резорцина при толщине слоя 0,015 мм и различных щелях монохроматора

с окислением образца. После охлаждения полоса сохранялась и могла быть получена и в поглощении.

Это свидетельствует о чувствительности рассматриваемой методики при обнаружении малых изменений в строении исследуемых объектов.

Полученные результаты показывают, что разработанная на базе высокочувствительной аппаратуры методика получения и регистарции инфракрасных спектров испускания нагретых веществ наряду с обычным




Рис. 6. Фуксин, $T = 200°C$. Спектры испускания (сплошная кривая) и поглощения (штриховые кривые) порошка фуксина

методом инфракрасного поглощения может быть использована для разрешения различных задач структурно-аналитического характера.

Как показали результаты предварительных опытов, эффективное использование метода спектров испускания в инфракрасной области заключается также в проверке выполняемости закона Кирхгофа для различных, связанных с излучением явлений, т. е. в установлении равновесного характера данного явления.

Авторы пользуются случаем выразить свою глубокую благодарность акад. А. Н. Теренину, под руководством которого проводилась настоящая работа, и Б. С. Непоренту за ряд ценных указаний и советов.

Выводы

1. При помощи собранной высокочувствительной отечественной аппаратуры в области от 1 до 15 μ получены дискретные инфракрасные спектры испускания нагретых до 150—200° С жидких, расплавленных и твердых органических соединений.

2. В соответствии с законом Кирхгофа спектры испускания представляют собой обращение спектров поглощения данных соединений.

3. На примере полученных спектров испускания показана целесообразность применения разработанной методики к молекулярному анализу жидких, расплавленных и твердых органических соединений.

4. Количественное сравнение инфракрасных спектров испускания и поглощения позволит установить равновесность или неравновесность явлений, связанных с излучением.

Ленинград

Поступила
24.IX.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. S. F. Kopff, Journ. Chem., Phys., 16, 446, 1948; Science, 104, 274, 1946.
2. Г. Г. Неуймин, Журн опт.-мех. пром., 1, 15, 1947.
3. Б. П. Козырев, Усп. физ. наук, 44, 173, 1951.

ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ ИНДЕН — НАФТАЛИН — БЕНЗОЛ И ИНДЕН — ИЗОХИНОЛИН — БЕНЗОЛ

В. М. Кравченко

Равновесия между жидкими и кристаллическими фазами в двойных системах, пограничных по отношению к публикуемым в настоящей работе тройным системам, недавно исследованы [1]. Пограничные двойные системы нафталин — инден и инден — изохинолин принадлежат к типу простых непрерывных твердых растворов замещения. На диаграмме T, X (температура кристаллизации, состав) первой из этих систем линии начала и конца кристаллизации образуют узкую петлю, слегка выпуклую относительно наклонной прямой, соединяющей точки плавления компонентов. Диаграмма T, X второй системы также сходна с сечением тонкой петли, но слегка вогнутой, относительно аналогичной прямой линии. Остальные три пограничные системы являются эвтектическими. Система нафталин — бензол (эвтектика при —3,6° и 13,4 мол. % нафталина [2]) весьма близка к идеальному типу. Линии начала кристаллизации на диаграммах систем изохинолин — бензол (эвтектика при —20,0° и 37,2 мол. % изохинолина) и инден — бензол (эвтектика при —39,0° и 56,0 мол.% индена) также приближенно удовлетворяют уравнениям идеальных растворов.

Такова общая характеристика пяти пограничных систем.

Изучение фазовых равновесий в тройных смесях велось с использованием предварительно тщательно очищенных [1] веществ-компонентов систем. Температуры плавления их таковы: нафталин + 80,0°; изохинолин + 24,0° бензол +5,5°, инден — 1,8°.

Смеси разного состава составлялись с таким расчетом, чтобы средний вес общей навески был приблизительно постоянным; все опыты велись с новыми навесками, способом добавок не пользовались. Исследование осуществлялось по методу термического анализа: лабораторная установка описана ранее [2]. Она позволяла при температурах выше и ниже нуля непосредственно наблюдать появление или исчезновение твердых фаз. Изменение температуры (T) со временем (τ) определялось при помощи термопары железо-константан и чувствительного гальванометра.

Для каждой смеси опыт повторялся 3—4 раза, по совпадающим числам строились кривые T, τ (температура, время), а от последних переходили к точкам на диаграммах T, X.

Результаты, характеризующие тройные системы C_9H_8—$C_{10}H_8$—C_6H_6 и C_9H_8—C_9H_7N—C_6H_6, так же как и характеристики пограничных двойных систем [1], имеют прикладное значение для химической технологии продуктов переработки горючих ископаемых веществ.

Тройная система инден—нафталин—бензол

Полученные нами данные для настоящей системы являются новыми *. Ранее она не изучалась.

Составы исследованных тройных смесей можно сгруппировать по четырем разрезам концентрационного треугольника, как показано на рис. 1. Отношение (постоянное) сравнительно низкоплавких компонентов — индена к бензолу — в этих разрезах было следующим: I — 17,40 : 82,60

---

* В проведении опытов участвовала И. С. Пастухова.

вес.% или 12,41 : 87,59 мол.%, II — 34,80 : 65,20 вес.% или 26,39 : 73,61 мол.%, III — 65,39 : 34,61 вес.% или 54,92 : 45,08 мол.%, IV — 76,10 : : 23,90 вес.% или 68,15 : 31,85 мол.%. Две линии разрезов (*I* и *II*) на рис. 1 заканчиваются в точках, лежащих в низу треугольника, левее эвтектической точки системы C_9H_8—C_6H_6, одна линия (*III*) весьма близка к эвтектике, а последняя (*IV*) линия кончается правее эвтектической точки. Такое расположение разрезов позволило по результатам небольшого числа (28) опытов получить достаточно ясное представление о характере равновесной диаграммы *T*, *X*.

Сводка полученных данных представлена в табл. 1 для всех опытов (параллельные в таблицу не включены). Треугольные диаграммы, изображающие изотермы и поля кристаллизации в весовых и в молярных процентах, приведены на рис. 2.

Диаграммы политерм кристаллизации *I* и *II* разрезов составляются каждая из отрезков двух кривых линий. Последние пересекаются в эвтектических точках, которым отвечают температуры —10° и —20°, подтверждаемые вторыми температурными остановками, наблюдавшимися в соседних смесях (см. также табл. 1).

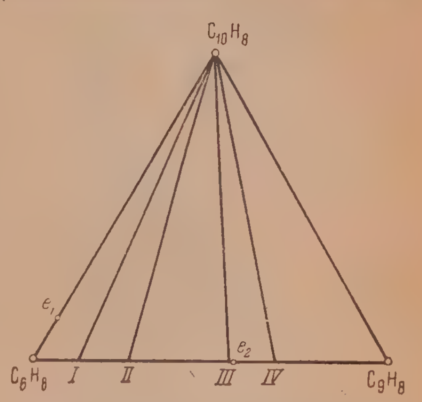
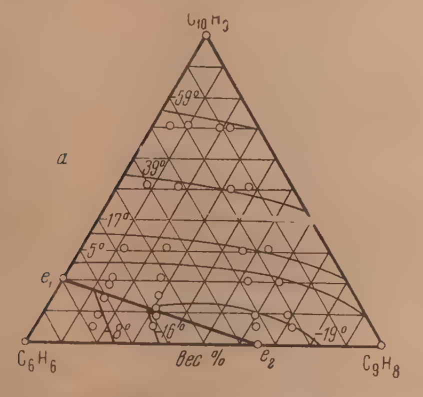


Рис. 1. Схема разрезов концентрационного треугольника системы инден—нафталин — бензол. Отношение C_9H_8: C_6H_6 в мол % — *I* — 12, 41 : 87,59; *II* — 26,39 : 73,61; *III* — 54,92 : 45,08; *IV* — 68,15 : 31,85



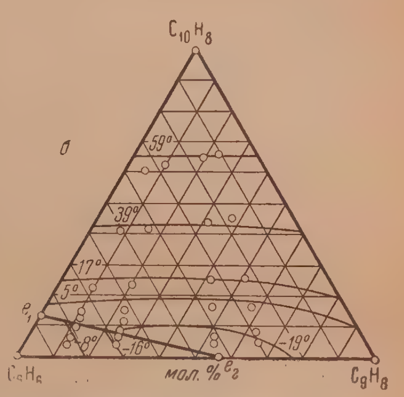


Рис. 2. Поля и изотермы кристаллизации компонентов системы инден—нафталин — бензол: *а* — вес. %, *б* — мол.%

Политермы кристаллизации смесей, располгавшихся на следующих разрезах (*III* и *IV*), проще предыдущих. Каждая последняя политерма изображается плавной выпуклой линией начала кристаллизации, указывающей, что в зоне этих разрезов выпадают непрерывные твердые растворы. Температуры окончания кристаллизации твердых растворов смесей, относящихся к разрезам *III* и *IV*, наблюдать можно было лишь приближенно и только при значительном содержании нафталина. Линии, относящиеся к разрезам *III* и *IV*, обрываются, не дойдя до своего вероятного окончания.

На диаграммах (рис. 2) изображено по два поля кристаллизации, характерные для этой тройной системы: меньшее поле бензола (левый нижний угол диаграммы) и большее основное поле твердых растворов нафталин — индол. Оба поля разграничиваются близкой к прямой эвтектиче-

ской линией e_1e_2. На рис. 2 показаны также изотермические линии начала кристаллизации: в меньшем поле (бензола) это короткие отрезки прямых, обозначенные —8 и —16°, в большем поле — слегка изогнутые линии при 59, 39, 17,5° и наиболее изогнутые при —19°.

Таблица 1

Тройная система инден — нафталин — бензол

Весовые проценты			Молярные проценты			Температура кристаллизации, °С	
Нафталин	Инден	Бензол	Нафталин	Инден	Бензол	Начало	Конец (или эвтектика)
Разрез *I* — Отношение инден : бензол = 17,40 : 82,60 вес. % или 12,41 : 87,59 мол. %							
5,64	16,42	77,94	3,7	11,9	84,4	—5,5	—
9,12	15,81	75,07	6,1	11,6	82,3	—7,3	—10
14,18	14,92	70,90	9,6	11,2	79,2	—9,0	—10
18,41	14,20	67,39	12,7	10,9	76,4	—10,0	—10
20,90	13,76	65,20	14,6	10,6	74,8	—4,8	—10
30,70	12,05	57,25	22,2	9,6	68,2	+11,6	—10
51,60	8,42	39,98	40,8	7,4	51,8	+36,8	—
70,94	5,06	24,00	60,7	4,8	34,5	55,9	—
Разрез *II* — Отношение инден : бензол = 34,80 : 65,20 вес. % или 26,39 : 73,61 мол. %							
5,46	32,92	61,62	3,8	25,4	70,8	—16	—20
8,95	31,68	59,37	6,3	24,7	69,0	—17,8	—20
13,25	30,20	56,55	9,5	23,8	66,7	—20,0	—20,0
15,69	29,32	54,99	11,3	23,4	65,3	—14,2	—20,0
20,70	27,59	51,71	15,2	22,4	62,4	—2,0	—20
31,04	23,99	44,95	23,6	20,2	56,2	+13,7	—
51,00	17,05	31,95	41,7	15,4	42,9	+38,2	—
70,65	10,21	19,14	62,3	9,9	27,8	+57,0	—
Разрез *III* — Отношение инден : бензол = 65,39 : 34,61 вес. % или 54,92 : 45,09 мол. %							
6,05	61,43	32,52	4,7	52,4	42,9	—28	—
9,09	59,43	31,48	7,2	51,0	41,8	—21,5	—
20,10	52,23	27,67	16,3	45,9	37,8	—1,6	—
30,18	45,65	24,17	25,1	41,1	33,8	+17,5	—
50,25	32,52	17,23	43,9	30,8	25,3	+40,8	—
70,25	19,45	10,30	64,5	19,5	16,0	59,0	—
Разрез *IV* — Отношение инден : бензол = 76,10 : 23,90 вес. % или 68,15 : 31.85 мол. %							
5,76	71,73	22,50	4,7	64,9	30,4	19	—
9,41	68,94	21,65	8,2	62,6	29,2	—11	—
19,80	61,04	19,16	16,7	56,8	26,5	+4,5	—
30,40	52,97	16,63	26,2	50,3	23,5	19,6	—
50,80	37,45	11,75	45,6	37,1	17,3	43	—
70,40	22,52	7,08	65,8	23,3	10,9	60,4	—

Направление линии e_1e_2 (разграничивающей поля кристаллизации) в вертикальной проекции показано на рис. 3.

Результаты изучения равновесий жидкость — кристаллы в системе инден — нафталин — бензол наглядно изображены в виде призматической модели диаграммы T, X (в молярных процентах) на рис. 4. Модель убедительно иллюстрирует соотношение размеров и формы полей кристаллизации, а также направление и положение разграничивающей эвтектической линии.

Найденный тип тройной системы может быть объяснен на основании сопоставления формы, размеров, состава и свойств молекул ее компонентов, т. е. молекул C_9H_8, $C_{10}H_8$ и C_6H_6. Такое сопоставление описано в статье [1] при обсуждении типа пограничных двойных систем. Сходство молекул индена и нафталина обусловливает кристаллизацию их смесей в форме непрерывных рядов простых твердых растворов. С другой стороны, инден с бензолом и нафталин с бензолом, попарно, обладая значительными отличиями молекул, образуют эвтектического типа системы. Эти же соображения распространяются на данную тройную систему и хорошо объясняют выявленный экспериментально тип равновесий фаз.

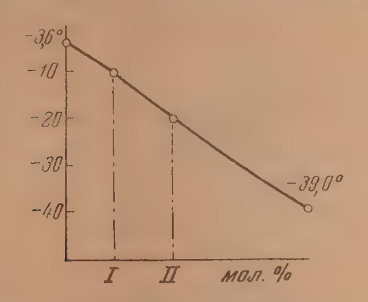


Рис. 3. Система инден — нафталин — бензол. Разрез по линии эвтектик e_1e_2 (рис. 2)



Рис. 4. Пространственная температурно-концентрационная модель диаграммы T,X системы инден — нафталин — бензол

Тройная система бензол—инден—изохинолин

Эта система, как и предыдущая, изучена в данной работе впервые. Для ее исследования тройные смеси составлялись применительно к трем разрезам концентрационного треугольника, показанным на рис. 5. При этом поддерживались постоянными следующие соотношения индена к изохинолину: *I* — 30,00 : 70,00 вес.% или 32,3 : 67,7 мол.%; *II* — 49,72 : : 50,28 вес.% или 52,3 : 47,7 мол.%; *III* — 70,15 : 29,85 вес.% или 72,35 : 27,65 мол.%. В отличие от направления разрезов в предыдущей системе, здесь линии разрезов проходили через сторону треугольника (рис. 5), отвечающую пограничному двойному твердому раствору.

Числовые данные выполненных 32 опытов представлены в табл. 2. Политермы кристаллизации для всех трех разрезов однотипны (рис. 6). Они строятся из двух пересекающихся в эвтектических точках (при −27, −31,8, −35,0°) отрезков кривых линий начала кристаллизации соответственно бензола и твердых растворов инден — изохинолин. Различные масштабы на осях составов на рис. 6 для *I*, *II*, *III* разрезов связаны с соответствующими отношениями в треугольных диаграммах на рис. 5 и 7.

Таблица 2

Тройная система инден—изохинолин—бензол

Весовые проценты			Молярные проценты			Температура кристаллизации, °С	
Бензол	Инден	Изохинолин	Бензол	Инден	Изохинолин	Начало	Эвтектика
Разрез *I* — отношение инден:изохинолин = 30,00 : 70,00 вес. % или 32,3 : 67,7 мол. %							
10,03	26,97	63,00	15,3	27,3	57,4	2,7	—
18,35	24,48	57,17	26,4	23,7	49,9	—6,1	—
30,17	20,93	48,90	40,8	19,1	40,1	—16,0	—27,5
45,16	16,44	38,40	56,8	13,9	29,3	—25,8	—27,5
47,45	15,75	36,80	59,1	13,2	27,7	—23,7	—27,5
50,40	14,87	34,73	61,9	12,3	25,8	—22,2	—28,0
55,20	1[illegible],33	31,[illegible]7	66,4	10,8	22,8	—19,0	—28,0
60,10	11,97	27,93	70,6	9,5	19,9	—15,0	—28,5
70,00	8,99	21,01	78,8	6,8	14,4	—9,0	—
80,18	5,95	13,87	86,7	4,3	9,0	—3,6	—
Разрез *II* — отношение инден : изохинолин = 49,72 : 50,28 вес. % или 52,3 : 47,7 мол. %							
10,95	44,27	44,78	16,5	43,6	39,9	—4,0	—
28,10	35,74	[illegible]6,14	38,0	32,4	29,6	—20,9	—32,5
39,98	29,8[illegible]	30,19	51,1	25,5	23,4	—31,8	—31,8
42,00	28,83	29,15	53,2	24,5	22,3	—29,6	—31,8
45,00	26,85	27,15	56,6	22,7	20,7	—26,6	—31,8
50,27	24,71	25,02	61,3	20,2	18,5	—23,3	—31,8
60,[illegible]0	19,73	19,97	70,4	15,5	14,1	—16,0	—32,5
70,50	14,66	14,83	78,9	11,0	10,1	—9,3	—
80,20	9,79	9,95	86,4	7,1	6,5	—4,0	—
90,20	4,87	4,93	93,5	3,4	3,1	+0,4	—
Разрез *III* — отношение инден : изохинолин = 70,15 : 29,85 вес. % или 72,35 : 27,65 мол. %							
11,49	62,09	26,42	16,6	60,3	23,1	—10,6	—
20,00	56,10	2[illegible],90	27,7	52,3	20,0	—18,2	—35,0
30,23	48,90	20,82	39,9	43,5	16,6	—28,5	—35,0
35,30	45,38	19,[illegible]2	45,6	39,4	15,0	—33,3	—35,0
38 40	43,21	18,39	48,8	37,0	14,2	—33,7	—35,0
41,45	41,08	17.47	52,0	34,7	13,3	—30,8	—35,0
45,65	38,12	16,23	56 3	31,6	12,1	—26,9	—35 0
50,28	34,87	14,88	60,8	28 4	10,8	—23,0	—36,5
60,43	27,76	11,81	70,1	21,6	8,3	—16,6	—37,2
70,70	20,54	8,76	78,8	15,3	5,9	—9,6	—
80,20	13,87	5,93	86,2	10,0	3,8	—4,4	—
90,60	6,59	2,81	93.7	4,5	1,8	+0,3	—

Изотермы начала кристаллизации в тройной системе бензол — инден — изохинолин нанесены на диаграммах в весовых и в молярных процентах (рис. 7). В поле кристаллизации бензола показаны изотермы (почти прямолинейные) для температур —9, —15, —23, —31°, а в поле твердых растворов инден — изохинолин для 14, 3, —5, —18, —26°, эти последние изотермы изогнутые. Разделяющая поля кристаллизации эвтектическая линия e_1e_2 слегка вогнута в сторону бензольной вершины треугольника (рис. 7). Вертикальный разрез по линии эвтектик показан на рис. 8.

Описанные результаты позволили построить призматическую модель диаграммы T, X (в молярных процентах) системы бензол — инден — изохинолин, фотография которой изображена на рис. 9. Модель показывает несколько различный характер полей кристаллизации твердого раствора

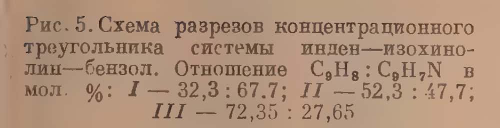
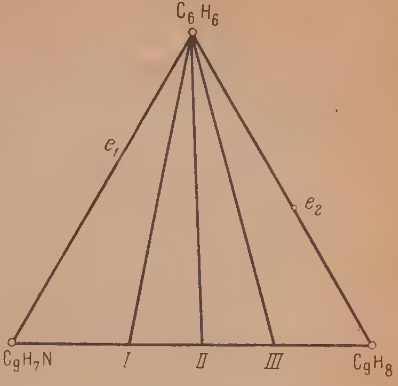


Рис. 5. Схема разрезов концентрационного треугольника системы инден—изохинолин—бензол. Отношение $C_9H_8 : C_9H_7N$ в мол. %: *I* — 32,3 : 67.7; *II* — 52,3 : 47,7; *III* — 72,35 : 27,65



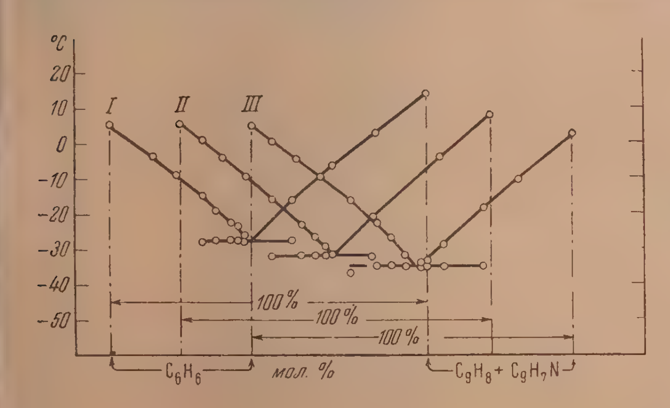
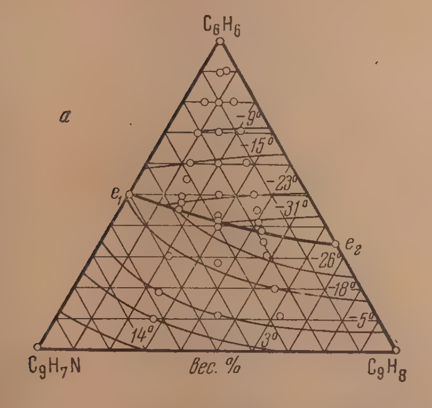


Рис. 6. Система инден—изохинолин — бензол. Политермы кристаллизации по разрезам рис. 5: *I*, *II*, *III*



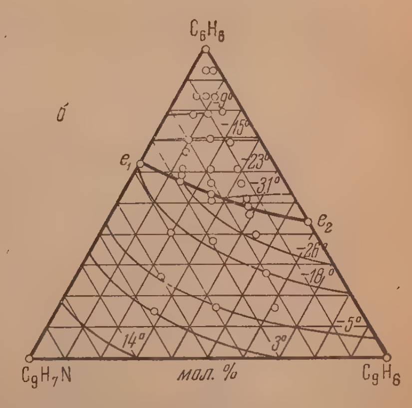


Рис. 7. Поля и изотермы кристаллизации компонентов системы инден—изохинолин—бензол: *а* — вес. %, *б* — мол. %

инден — изохинолин (слегка вогнутое поле) и бензола (почти плоское поле).

Для объяснения выявленного типа этой системы, который принципиально не отличается от типа предыдущей системы, также достаточно сопоставить [1] характеристики молекул компонентов, т. е. C_9H_8, C_9H_7N и C_6H_6. Инден с изохинолином по причине большого взаимного сходства дают простые непрерывные твердые растворы. Каждый из этих компонентов значительно отли-

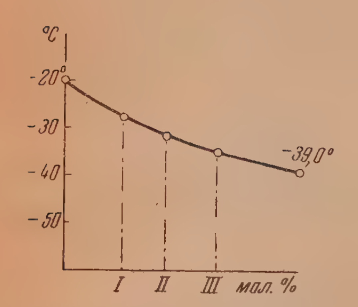


Рис. 8. Система инден—изохинолин—бензол. Разрез по линии эвтектик e_1e_2 (рис. 7)

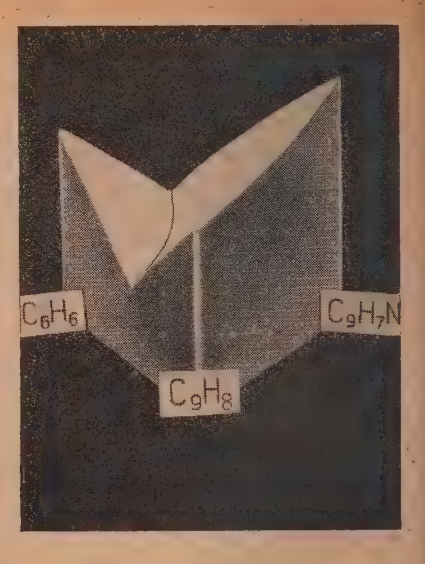


Рис. 9. Пространственная температурно-концентрационная модель диаграммы T, X системы инден—изохинолин—бензол

чается от бензола, с которым образует эвтектическую систему. В дальнейшем в тройной системе эти соотношения сохраняются.

Выводы

В результате исследования получены экспериментальные данные, характеризующие равновесия между жидкими и кристаллическими фазами в тройных системах инден — нафталин — бензол и инден — изохинолин — бензол.

Обе тройные системы относятся к одному и тому же типу, на треугольной диаграмме которого имеется одна линия двойных эвтектик. На диаграмме T, X первой системы эта линия разграничивает поле кристаллизации твердого раствора инден — нафталин от поля бензола. Во втором случае соответственно разграничиваются поле кристаллизации твердого раствора инден — изохинолин и поле бензола.

Наблюденные факты являются следствием особенностей структуры, размеров и свойств молекул компонентов систем.

Донецкий индустриальный институт
им. Н. С. Хрущева

Поступила
23.X.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Кравченко, И. С. Пастухова, Журн. прикл. химии, 25, 313, 1952.
2. В. М. Кравченко, Журн. физ. химии, 13, 133, 1939.

ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ ОКСИТРИХЛОРИДА ВАНАДИЯ

А. В. Командин и М. Л. Влодавец

Вследствие малой устойчивости и высокой химической активности окситрихлорида ванадия многие физические и химические свойства его весьма мало изучены, о некоторых же имеются противоречивые указания. Так, например, температура плавления $VOCl_3$ по О. Н. Морозовой [1] равна $+18°$, а по А. А. Черепневу [2] «ниже $-77°$». Давление пара его также весьма мало изучено.

В данной работе измерено давление паров окситрихлорида ванадия в интервале температур от 18,7 до 100° и определена температура кипения, а также температура плавления, методом кривых нагревания. На основании полученных данных найдено эмпирическое уравнение температурной зависимости давления пара, вычислена теплота испарения и константа Трутона — Кистяковского.

Получение $VOCl_3$

С целью получения возможно более чистого окситрихлорида ванадия, необходимого для определения давления паров, нами были подвергнуты сравнительному изучению следующие из существующих многочисленных методов, описанных в литературе:

а) Действие сухого газообразного хлористого водорода на окислы металлов (А. В. Командин и Д. Н. Тарасенков [3], Эфраим [4] и др.).

б) Действие газообразного хлора на окислы металлов в присутствии угля (А. В. Командин и Д. Н. Тарасенков [3], Блайер [5], Браун и Гриффиц, Берцелиус, Роско, Шафарик [2] и др.).

Действие сухого газообразного хлористого водорода на смесь $V_2O_5 + P_2O_5$

В стеклянную трубку, находящуюся в электрической печи, помещалось 6 г смеси пятиокиси ванадия и пятиокиси фосфора $V_2O_5 + P_2O_5$ в отношении 1 : 1. Смесь насыпалась тонким слоем на дно стеклянной трубки и при температуре 80—90° через трубку пропускался ток тщательно осушенного газообразного хлористого водорода в течение 7 час. Продукт хлорирования собирался в припаянном к реакционной стеклянной трубке — сосуде, охлаждаемом льдом. Для предохранения $VOCl_3$ от разложения влажным воздухом к отводящей трубке сосуда присоединялась склянка Тищенко с концентрированной серной кислотой. После 3,5-часового пропускания газообразного хлористого водорода в приемнике образовалось 0,99 г $VOCl_3$ в виде прозрачной светложелтой жидкости, количество которой после 7-часового пропускания осталось неизменным; откуда можно заключить, что реакция закончилась в первые 3,5 часа. Реакция протекает по уравнению: $V_2O_5 + 6HCl = 2VOCl_3 + 2H_2O$, фосфорный ангидрид прибавляется к ракционной смеси как водоотнимающее средство. Выход $VOCl_3$ составляет около 17%. Такой незначительный выход объясняется, повидимому, тем, что насыпание реакционной смеси на дно стеклянной трубки дает недостаточно большую поверхность соприкосновения

реакционной смеси с газообразным хлористым водородом, и реакция по существу идет только на поверхности их соприкосновения; кроме того, выделяющаяся при реакции вода образует с фосфорным ангидридом жидкую пасту фосфорной кислоты, обволакивающую частицы пятиокиси ванадия пленкой и тем затрудняющую взаимодействие последней с газообразным хлористым водородом. Наконец, вероятно, недостоточно высока температура реакции.

Для устранения этих явлений были поставлены опыты при более высокой температуре, а именно при 120—150°, причем реакционная смесь $V_2O_5 + P_2O_5$ 1 : 1 предварительно смешивалась со стеклянной ватой и в таком виде вводилась в стеклянную трубку; этим увеличивалась поверхность соприкосновения порошкообразной смеси с газообразным хлористым водородом и уменьшалось влияние обволакивания. Хотя эти изменения несколько улучшили выход, но не привели к существенным результатам. Замена P_2O_5 на безводный $MgCl_2$ при температуре 120—150° оказалась более эффективной, но возникло новое осложнение: наряду с $VOCl_3$ появилось значительное количество продуктов хлорирования четырехвалентного ванадия, качественно обнаруженного тем, что продукт реакции давал с 40—50% раствором серной кислоты раствор голубого цвета, характерный для растворов солей четырехвалентного ванадия. Окисление парообразных продуктов реакции, выходящих из реакционной стеклянной трубки, предварительно нагретым, тщательно осушенным и очищенным воздухом также заметно не улучшило результата, и поэтому на основании проведенных нами опытов можно считать, что получение хорошего выхода и достаточно чистого продукта окситрихлорида ванадия путем пропускания сухого газообразного HCl через смесь пятиокиси ванадия с осушающими веществами достигнуть не удается, и в данном случае, как показали наши дальнейшие опыты, хлористый водород по эффективности сильно уступает газообразному хлору, который мы в дальнейшем использовали.

Действие газообразного хлора на V_2O_3 в присутствии угля

Как показано одним из нас [3], хлорирование трехокиси вольфрама в присутствии угля приводит к полному превращению WO_3 в оксихлориды вольфрама; поэтому мы попытались применить этот метод также и здесь для получения окситрихлорида ванадия из его окислов; при этом мы также руководствовались работой Блейера [5]. Для этой цели мы исходную пятиокись ванадия восстанавливали водородом при 300—400°, при этом V_2O_5 превращалась в V_2O_3. Полученную трехокись ванадия смешивали с углем в отношениях 1 : 1 и 2 : 1. Как показали опыты, указанные изменения соотношений между углем и V_2O_3 не оказывают заметного влияния на выход и скорость реакции; при том и другом соотношении V_2O_3 нацело превращается в $VOCl_3$ с достаточно большой скоростью.

Практически хлорирование проводилось следующим путем: в круглодонную колбу, находящуюся на песчаной бане, вносилось 60 г смеси V_2O_3 с древесным углем в отношении 1 : 1. При нагревании колбы на песчаной бане до 180—200° через смесь пропускался газообразный хлор, предварительно очищенный и осушенный концентрированной серной кислотой. Образующийся окситрихлорид ванадия через воздушный холодильник собирался в небольшой круглодонной колбе, охлаждаемой льдом. К отводящей трубке приемника, так же как и выше, присоединялась склянка Тищенко с концентрированной серной кислотой для устранения воздействия влаги воздуха. Хлорирование 30 г V_2O_3 по этому методу заканчивалось полностью в течение 2 час. Очищение продукта производилось путем фракционированной перегонки: собиралась фракция в пределах $126,5 \pm 0,1°$ при давлении 742 мм.

Многие авторы, например Руфф и Фридрих [6], рекомендуют перегонку, над металлическим натрием, однако наши опыты показали, что металлический натрий не улучшает заметно результата, поэтому перегонку мы вели в отсутствие металлического натрия.

Полученный препарат представлял светложелтую прозрачную жидкость и до опытов хранился в запаянных стеклянных пробирках. Анализ полученного $VOCl_3$ производился на ванадий и на хлор [7]. Среднее содержание окситрихлорида ванадия в полученном препарате оказалось равным 98,21% $VOCl_3$. Поскольку температура кипения 126,5° (742 мм) близка к литературным данным [8], отклонение от 100%, возможно, объясняется недостаточной точностью анализа осаждением ванадия купфероном, который мы применяли. С этим препаратом мы и производили в дальнейшем измерения давления пара и температуры плавления.

Определение давления пара $VOCl_3$

Определение давления пара производилось статическим методом в приборе, который применяли Д. Н. Тарасенков и А. В. Командин [9] при измерении упругости пара пентахлорида тантала. Ввиду значительной химической активности окситрихлорида ванадия наиболее трудной задачей явилось подыскание манометрической жидкости, которая должна удовлетворять двум основным условиям: 1) иметь малое давление пара при температурах, при которых происходит измерение исследуемого вещества, и 2) должна быть химически индиферентна по отношению к исследуемому веществу.

В качестве манометрической жидкости были испытаны следующие вещества: вазелиновое, трансформаторное и машинное масла, α бромнафталин, фосфорная кислота, серная кислота и ртуть. Из этих веществ наиболее пригодными оказались серная

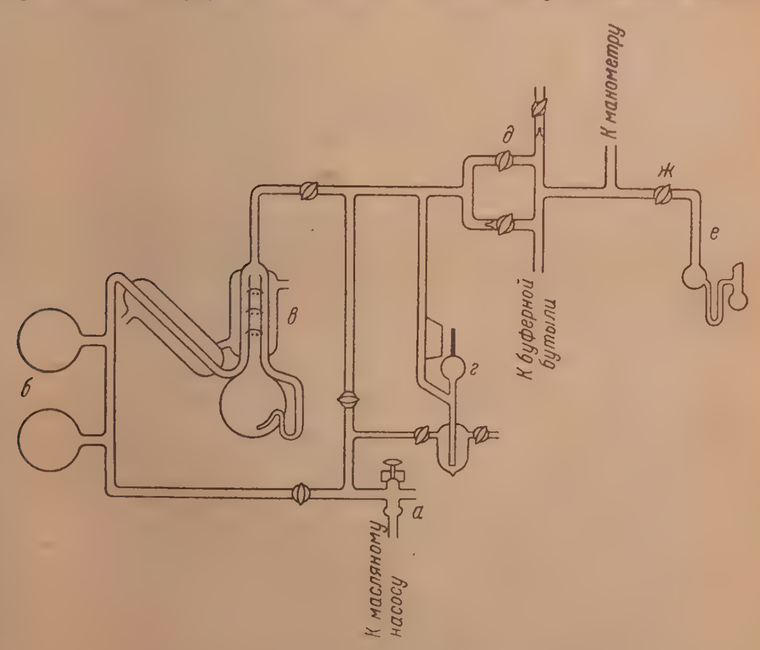


Рис. 1. Схема установки для измерения давления паров $VOCl_3$

кислота и ртуть, все остальные при температурах опыта заметно реагировали с $VOCl_3$ или же последний растворялся в манометрических жидкостях. Однако и указанные два вещества не полностью удовлетворяли поставленным требованиям. Как показали

дальнейшие опыты, серная кислота на воздухе при нормальном давлении довольно инертна к $VOCl_3$, однако в вакууме начинает бурно реагировать с парами $VOCl_3$, поэтому от нее пришлось также отказаться. При применении ртути в качестве манометрической жидкости осложнение сказалось в том, что поверхность ртути в капиллярной трубке измерительного прибора покрывалась пленкой, которая увеличивала трение при перемещении уровней ртути, уменьшая тем самым точность измерения. Частично удалось уменьшить пленку нагреванием капилляра, а замена в приборе кислорода воздуха на азот способствовала уничтожению ее.

Установка для измерения давления пара $VOCl_3$ изображена на рис. 1.

Тройной кран *а* служит для присоединения установки к масляному насосу, *б* — два форвакуумных баллона, *в* — трехступенчатый насос Лангмюра, *г* — манометр Мак-Леода, *д* — два крана, один из них с капилляром в подводящей трубке служит для медленного впуска воздуха или азота в прибор, второй — с широкой подводящей трубкой — для откачки газов из прибора и буферной бутыли, *е* — прибор-тензиметр для измерения давления пара исследуемого вещества, помещенный в термостат. Температура в термостате поддерживалась постоянной в пределах $\pm 0{,}1°$.

Откачка прибора производилась следующим образом. Закрыв кран *ж*, откачивают воздух из всей установки до 0 по манометру. Кран *ж* закрывают для того, чтобы избежать излишнего испарения $VOCl_3$ из тензиметра *е*. Когда откачка закончена, при горизонтальном положении тензиметра *е* так, чтобы ртуть находилась в первом шарике, открывают на короткое время кран *ж*, для откачки воздуха из тензиметра *е*. Снова закрывают кран *ж* и откачивают из установки воздух, проникший сюда из тензиметра. Эту манипуляцию повторяют 3—4 раза до тех пор, пока не достигнут нулевого давления по манометру как в тензиметре, так и во всей установке. После этого шарик тензиметра *е*, в котором находится вещество, охлаждают жидким воздухом и откачивают 10—15 мин. вначале масляным насосом, а затем ртутным насосом Лангмюра. Затем вещество в тензиметре нагревают на воздухе до плавления, после чего наклонением тензиметра переливают ртуть в капилляр тензиметра, помещают прибор в термостат и начинают измерение. Подробная методика измерения приведена в [9].

Рис. 2. Зависимость: $\lg p - \frac{1}{T}$, для $VOCl_3$

Полученные результаты приведены в табл. 1 и изображены на рис. 2. Применяя к полученным данным уравнение Клапейрона — Клаузиуса

$$\lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT},$$

получаем для окситрихлорида ванадия следующее эмпирическое уравнение зависимости давления пара от температуры:

$$\lg p = 7{,}70 - \frac{1921}{T}. \qquad (1)$$

Молярная теплота испарения будет равна

$$\lambda = 2{,}303 \cdot 1{,}987 \cdot 1921 = 8790 \text{ кал / моль}.$$

Температура кипения, найденная нами опытным путем, оказалась равной $126{,}5 \pm 0{,}1°$ при 742 мм рт. ст. Если принять, согласно табличным данным

[10], средний коэффициент изменения температуры кипения с изменением давления равным $\frac{\Delta t}{\Delta p} = 0{,}040°$/мм, то температура кипения при нормальном давлении получается равной 127,2° С, что хорошо согласуется с литературными данными [8].

Таблица 1

Давление пара $VOCl_3$

t°C	T	p, мм	lg$p$	$\frac{1}{T}\cdot 10^3$	t°C	T	p, мм	lg$p$	$\frac{1}{T}\cdot 10^3$
18,7	291,9	16	1,2041	3,43	60,0	333,2	81	1,9085	3,01
25,0	298,2	17	1,2304	3,36	67,6	340,8	121	2,0828	2,94
32,3	305,5	27	1,4314	3,28	73,4	346,6	129	2,1106	2,89
41,2	314,4	34	1,5315	3,16	80,0	353,2	178	2,2504	2,84
44,0	317,2	34	1,5315	3,16	89,0	362,2	236	2,3729	2,76
50,0	323,2	49	1,6902	3,10	95,0	368,2	308	2,4886	2,72
50,2	323,4	57	1,7559	3,10	98,8	372,0	345	2,5378	2,69
56,8	330,0	79	1,8976	3,04					

Исходя из этой температуры кипения и найденной выше теплоты испарения, константа Трутона — Кистяковского будет равна

$$\frac{\lambda_e}{T_e} = \frac{8790}{400{,}4} = 22{,}0.$$

Отсюда видно, что окситрихлорид ванадия представляет нормальную неассоциированную жидкость.

Давление паров окситрихлорида ванадия измерено Флудом, Гориссен и Веймо [11]: от —15 до +15° С методом пропускания сухого газообразного азота над веществом и анализом полученной газовой смеси; и от +20 до +60° сравнительным измерением, основанном на насыщении водяных паров.

Наши данные, полученные единым методом непосредственного измерения давления паров, охватывают более широкий интервал, в сторону высоких температур. В пределах от 18,7 до 60° наши данные близки к данным [11]; в пределах же от 60 до 98,5° в литературе данных нет и они нами получены впервые. Приведенные в [11] данные Брауна и Гриффитса давления паров $VOCl_3$ явно ошибочны и не могут быть приняты во внимание.

Определение температуры плавления

Как уже указывалось выше, в литературе приводятся противоречивые данные относительно температуры плавления окистрихлорида ванадия, поэтому мы решили провести такие измерения для установления истинной точки плавления.

Как известно, наиболее точным методом является снятие кривых охлаждения или нагревания (температура — время). Наблюдение кривой охлаждения из-за низкой температуры плавления вещества и отсутствия подходящей охлаждающей жидкости нам не удалось. В качестве охлаждающей жидкости в нашем распоряжении был только жидкий воздух. Окситрихлорид ванадия в количестве около 15 г, находящийся в запаянной пробирке при опускании в сосуд Дьюара с жидким воздухом, как непосредственно, так и в воздушной муфте, так быстро затвердевал, что снять кривую охлаждения не представлялось возможным, поэтому пришлось ограничиться снятием кривой нагревания.

Таблица 2

Нагревание твердого $VOCl_3$, предварительно охлажденного жидким воздухом

Опыт 1		Опыт 2		Опыт 1		Опыт 2	
Время в мин.	Деления гальванометра	Время в мин.	Деления гальванометра	Время в мин.	Деления гальванометра	Время в мин.	Деления гальванометра
0	71,0	0	68,0	13	39,0	31	39,0
1	68,0	1	65,0	14	36,0	14	36,5
2	64,0	2	62,0	15	33,0	15	33,2
3	58,0	3	59,0	16	29,0	16	30,5
4	52,0	4	55,0	17	25,0	17	28,0
5	48,0	5	52,0	18	23,0	18	26,0
6	48,0	6	50,0	19	21,5	19	24,0
7	47,5	7	48,5	20	18,5	20	22,0
8	46,5	8	47,7	21	17,0	21	20,0
9	45,5	9	47,2	22	16,0	22	18,5
10	45,0	10	46,5			23	17,0
11	43,0	11	44,0			24	15,5
12	41,0	12	42,0				

Наблюдение кривых нагревания мы проводили в запаянной пробирке, в которую была впаяна боковая трубка для помещения термопары. Пробирка с веществом вначале охлаждалась в жидком воздухе до полного затвердевания всей жидкости, после этого ее вынимали, вставляли в другую пустую пробирку, служащую воздушной муфтой, и затем нагревали на воздухе до полного расплавления вещества (20—25 мин.), отмечая каждую минуту показания гальванометра.

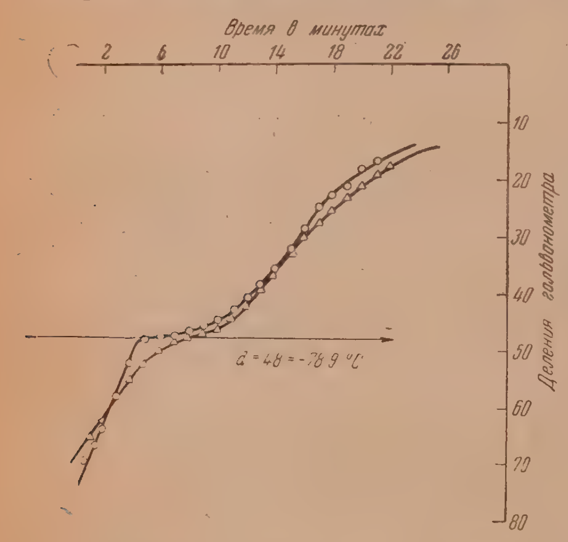


Рис. 3. Кривые нагревания: время—температура, для $VOCl_3$

Для измерения температуры применялась медно-константановая термопара, прокалиброванная по температурам плавления: воды (0°), ртути (—38,87°), хлороформа (—63,2°) и толуола (—95,0°). Уравнение калибровочной прямой для применявшейся термопары имело следующий вид: $d = 10{,}0 - 0{,}485\ t$, где d — число делений гальванометра, t — температура.

Было проведено большое число опытов, из которых наиболее достоверные приведены в табл. 2 и изображены на рис. 3.

В табл. 2 и на рис. 3 приведены результаты измерения «температура — время» при нагревании твердого окситрихлорида ванадия на воздухе, предварительно охлажденного в жидком воздухе.

Как видно из таблицы и рисунка, ясная остановка на кривой нагревания, соответствующая температуре плавления вещества, происходит в обоих случаях при делении гальванометра, равном 48,0, что по уравнению калибровочной прямой соответствует температуре —78,9°.

Поскольку точность отсчета по гальванометру составляла 0,1 деление, что соответствует $\sim 0,2^\circ$, можно считать, что определенная нами температура плавления $VOCl_3$ равна $-78,9 \pm 0,2^\circ$ С. Полученная нами температура плавления близка к найденной в [11] непосредственным измерением октановым термометром ($-79,5^\circ$ С).

Выводы

1. Проведено сравнительное изучение и оценка двух методов получения окситрихлорида ванадия.

2. Метод хлорирования V_2O_3 газообразным хлором в присутствии угля оказался более эффективным по сравнению с действием сухого газообразного хлористого водорода на V_2O_5. По первому методу хлорирование 30 г V_2O_3 происходит количественно и заканчивается в течение 2 час.

3. Измерено давление пара $VOCl_3$ в пределах температур от 18,7 до 100°.

4. Из температурной зависимости давления пара вычислены теплота испарения и константа Трутона —Кистяковского.

5. Из кривых нагревания найдена температура плавления $VOCl_3$, равная $-78,9 \pm 0,2^\circ$.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
25.X.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Н. Морозова, Химия редких элементов, ГОНТИ, 1938, стр. 113.
2. А. А. Черепнев, Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов, Металлургиздат, стр. 19, 1940.
3. А. В. Командин и Д. Н. Тарасенков, Журн. общ. химии, 10, 1333, 1940.
4. Ephraim, Z. anorg. Chem., 35, 1903.
5. Benno Blayer, Über das Atomgewicht des Vanadins, Dissertation, München, 1911.
6. Ruff u. Friedrich, Z. anorg. Chem., 89, 279, 1914.
7. В. И. Петрашень, Объемный анализ, 1946; Гиллебрант и Мендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, 1935, стр. 134—395.
8. А. Н. Крестовников и А. С. Шахов, Физико-химические и термодинамические свойства редких элементов, ч. II, ГОНТИ, 1943, стр. 186.
9. Д. Н. Тарасенков и А. В. Командин, Журн. общ. химии. 10, 1319, 1940.
10. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 5 Aufl., 1923—1937.
11. H. Flood, J. Gorissen a. R. Veimo, Journ. Amer. Chem. Soc., 59, 2494, 1937.

ПАРАХОР И СТРУКТУРА ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ

Б. А. Арбузов и Л. М. Катаева

В наших предыдущих сообщениях [1, 2] были приведены данные о парахорах некоторых алифатических и ароматических аминов, на основании которых обсуждался вопрос о структуре молекул аминов. Было показано, что углеводородные цепи изгибаются по направлению к атому азота в молекулах алифатических аминов у γ-углеродного атома и в молекулах ароматических аминов у δ-углеродного атома.

Что касается вопроса о дальнейшем расположении алкильных цепей за указанными атомами углерода в молекулах высших аминов, то он был разрешен лишь в отношении третичных аминов. По данным парахоров оказалось, что из трех алкильных цепей третичных аминов лишь две располагаются параллельно, а третья идет в противоположном направлении. Этот вывод совпадает с выводом Штаудингера и Росслера, сделанным на основании вискозиметрических данных [3].

По вторичным аминам в нашем распоряжении имелся недостаточный материал, поэтому окончательное суждение о расположении цепей у них не могло быть тогда сделано.

С целью выяснения вопроса о том, располагаются ли две углеводородные цепи в молекулах вторичных аминов параллельно, или они направлены в разные стороны, нами был синтезирован ряд вторичных аминов, определены их парахоры в индивидуальном состоянии (а не в растворе, как это было сделано в отношении некоторых аминов в предыдущей работе [1]), а также измерена вязкость их разбавленных бензольных растворов.

Экспериментально определенные величины парахоров сравнивались со значениями, вычисленными теоретически по групповому методу Гиблинга [4] для структур I и II:

```
CH3                                          CH3      CH3
 .                                            .        .
 .                                            .        .
 .                                            .        .
CH2                                          CH2      CH2
 |                                            |        |
CH2                                          CH2      CH2
 /                                            /          \
CH2        N                               CH2           CH2   (II)
  \      / | \                              |      N      |
  CH2      H   CH2   (I)                   CH2 /   |   \ CH2
               |                                   H
              CH2

          CH2
           |
          CH2
           .
           .
           .
          CH3
```

Величины парахоров групп — $NH_2 > NH$ и $> N$ — в аминах, а также поправки на изгибание цепей и на их параллельность брались нами при вычислении теоретических значений парахоров аминов такие же, как указано в сообщениях [1, 2].

В табл. 1 сравниваются экспериментально определенные величины парахоров аминов ($P_{эксп}$) с парахорами, вычисленными для первой и второй структур (P_{I} и P_{II}). Последние два столбца таблицы содержат цифры, указывающие расхождение в процентах между $P_{эксп}$ и P_{I}, между $P_{эксп}$ и P_{II}.

Таблица 1

Амин	P_{I}	P_{II}	$P_{эксп}$	$t°C$	Расхождение в %	
					I структ.	II структ.
Дибутиламин	376,9	374,7	377,3	20	+0,1	+0,7
Диамиламин	457,1	452,7	458,6*	20	+0,3	+1,3
Диоктиламин	698,7	687,6	694,5	30	—0,6	+1,0
Дидециламин	860,5	844,9	860,8	50	0,0	+1,8
Дигептадециламин	1430,3	1399,2	1420,0	75	—0,7	+1,5
Дигексиланилин	698,4	693,9	696,3	20	—0,3	+0,3
Диоктиланилин	859,9	851,1	853,8	20	—0,7	+0,3
Дицетиланилин	1512,6	1483,1	1502,0	40	—0,7	+1,3

* Данные Фогеля [5].

Как видно из табл. 1, расхождение между $P_{эксп}$ и P_{I} нигде не превышает 0,7%, тогда как расхождение $P_{эксп}$ с P_{II} достигает 1,5—1,8%.

Таким образом, метод парахоров указывает, что наиболее вероятной структурой для молекул вторичных аминов является структура с алкильными цепями, идущими в разных направлениях.

Кроме определения парахоров мы произвели измерение вязкости разбавленных бензольных растворов пяти вторичных аминов с длинными углеводородными цепями с тем, чтобы иметь возможность по методу Штаудингера [3] на основании вискозиметрических данных судить о расположении цепей в молекулах аминов.

Для каждого раствора определялась не только относительная вязкость $\eta_{отн} = \frac{d_{р-ра}\ \tau_{р-ра}}{d_{р-ля}\ \tau_{р-ля}}$, но и так называемая удельная вязкость $\eta_{уд} = \eta_{отн-1}$, т. е. повышение вязкости, вызываемое растворением вещества в данном растворителе. Удельная вязкость раствора данной концентрации перечислялась в удельную вязкость раствора концентрации 1,4% («основно-молярный» по Штаудингеру раствор для парафинов и их производных [6]). Полученная при этом величина $\eta_{уд}$ (1,4%) сравнивалась с величиной, вычисленной теоретически. Величину $\eta_{уд}$ (1,4%), определенную экспериментально, мы обозначим просто как $\eta_{эксп}$ в отличие от величины $\eta_{выч}$, вычисленной теоретически по Штаудингеру.

Вычисление теоретического значения $\eta_{уд}$ (1,4%) производится по соотношению

$$\eta_{уд}\,(1{,}4\%) = n \cdot y,$$

которое было установлено Штаудингером [3] не только для высокомолекулярных, но и для низкомолекулярных веществ с достаточно длинными углеводородными цепями. n — число членов цепи, y — доля удельной вязкости, вносимая каждым членом цепи в общую величину вязкости.

Штаудингером было показано, что величина y как для групп $—CH_2—$, $—CH_3$, так и для аминогруппы в бензольном растворе равна 0,0013.

В табл. 2 наряду с экспериментальными значениями $\eta_{уд}$ (1,4%) ряда вторичных аминов (обозначенными просто $\eta_{эксп}$) приведены значения этой же величины η_I и η_{II}, вычисленные теоретически в соответствии с I и II возможными структурами молекул этих соединений.

Каждая величина $\eta_{эксп}$, приведенная в таблице, является средней из нескольких таких величин. В последних столбцах показана умноженная на 10^{-3} разница (x) между $\eta_{эксп}$ и $\eta_{выч}$.

Таблица 2

Амин	η_I	η_{II}	$\eta_{эксп}$	$X \cdot 10^{-3}$	
				I структ.	II структ.
Дигексиланилин	0,0209	0,0131	0,0243	+3,4	+11,2
Диоктиланилин	0,0261	0,0157	0,0273	+1,2	+11,6
Диоктиламин	0,0221	0,0117	0,0195	−2,6	+ 7,8
Дидециламин	0,0273	0,0143	0,0241	−3,2	+ 9,8
Дицетиланилин	0,0469	0,0261	0,0463	−0,6	+20,2
Димиристиламин	0,0380	0,0195	0,0390*	+1,0	+19,5
Дицетиламин	0,0430	0,0221	0,0445*	+1,5	+22,4

* Данные Штаудингера и Росслера [3].

Хорошее совпадение величин $\eta_{эксп}$ и η_I указывает на то, что именно I структура с углеводородными цепями, направленными в разные стороны, наиболее вероятна, для молекул вторичных аминов.

Таким образом, вывод, сделанный на основании метода парахоров о структуре молекул вторичных аминов, подтверждается вискозиметрическими данными.

Экспериментальная часть

Поверхностное натяжение определялось по методу наибольшего давления пузырьков Кантора — Ребиндера [7]. Отсчет уровней толуола в манометре производился при помощи микрокатетометра с точностью до 0,1 мм. Константы капиллярных кончиков устанавливались по свежеперегнанному над натрием криоскопическому бензолу и дибромэтану. Пробирка с веществом погружалась в термостат. Воздух, идущий на образование пузырьков, подвергался очистке от углекислоты и влаги твердым едким кали. Точность определения парахора 1 : 600.

Каждое вещество для исследования бралось непосредственно после перегонки или перекристаллизации.

Дибутиламин имел т. кип. 159—160° при 760 мм; $n_D^{20} = 1,4170$, $d_0^{20} = 0,7621$, $\gamma^{20} = 24,50$, $P = 377,3$.

Дигексиланилин был получен нагреванием анилина и гексилбромида в молярном соотношении 1 : 2 в течение 5 час. с обратным холодильником при 140° с последующей обработкой продукта реакции крепкой щелочью. После сушки отделенного слоя твердым KOH он подвергался разгонке. Дигексиланилин имел т. кип. 193,5—194,5° при 20 мм, $n_D^{20} = 1,5064$, $d_4^{20} = 0,8915$, $\gamma^{20} = 31,77$, $P = 696,3$.

Диоктиланилин был получен из анилина и октилбромида аналогично дигексиланилину, т. кип. его 207—208° при 12 мм, $n_D^{20} = 1,4998$, $d_0^{20} = 0,8824$, $\gamma^{20} = 31,71$, $P = 853,8$.

Диоктиламин был получен из октиламина нагреванием его с Рэней-никелем в течение 6 час. при 200° [8]. Он имел т. кип. 151—152° при 5 мм, $d_4^{30} = 0{,}7967$, $\gamma^{30} = 27{,}62$, $P = 694{,}5$.

Дидециламин [9] имел т. кип. 179—180° при 2 мм, т. пл. 43—44°, $d_4^{50} = 0{,}7882$, $\gamma^{50} = 27{,}08$, $P = 860{,}8$.

Дицетиланилин [10] имел т. кип. 320—340° при 14,5 мм, т. пл. 24°, $d_4^{40} = 0{,}8551$, $\gamma^{40} = 31{,}59$, $P = 1502{,}0$.

Дигептадециламин [8] получался нагреванием гептадециламина [11] с Рэней-никелем при 200° в течение 12 час. После отделения от катализатора дигептадециламин подвергался двухкратной перекристаллизации из бензола с небольшой добавкой этилового спирта. Дигептадециламин имел т. пл. 69°, $d_4^{75} = 0{,}7965$, $\gamma^{75} = 27{,}54$, $P = 1420{,}0$.

При приготовлении растворов для измерения вязкости в качестве растворителя использовался свежеперегнанный криоскопический бензол. Концентрация растворов не превышала 4,5% (весовых). Вязкость измерялась вискозиметром Оствальда закрытого типа. Радиус капилляра вискозиметра 0,10 мм, длина его 9,5 см. Для чистого растворителя время истечения было 713,2 сек.

В табл. 3 представлены результаты определения $\eta_{уд}$ (1,4%) бензольных растворов исследованных нами аминов.

Таблица 3

Амин	c%	$\eta_{эксп}$	Амин	c%	$\eta_{эксп}$
Диоктиламин (25°C)	1,84	0,0218	Дигексиланилин (20°C)	1,44	0,0256
	2,22	0,0191		1,92	0,0211
	2,99	0,0195		2,58	0,0247
	3,27	0,0178		2,89	0,0260
	Сред.	0,0195		Сред.	0,0243
Дидециламин (25°C)	1,99	0,0231	Дицетиланилин	1,68	0,0480
	2,24	0,0237		1,85	0,0449
	3,37	0,0256		2,56	0,0448
	4,44	0,0240		3,44	0,0469
				4,40	0,0471
	Сред.	0,0241		Сред.	0,0463
Диоктиланилин (20°C)	2,14	0,0271			
	2,75	0,0282			
	3,18	0,0268			
	Сред.	0,0273			

Выводы

1. Определены парахоры семи вторичных аминов и измерена вязкость разбавленных бензольных растворов пяти вторичных аминов.

2. Как метод парахора, так и метод вискозиметрии указывают, что наиболее вероятной структурой молекул вторичных алифатических и ароматических аминов является структура с углеводородными цепями, идущими в противоположных направлениях от атома азота.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина
Химический институт им. А. М. Бутлерова

Поступила
10.XI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и Л. М. Гужавина, ДАН, **61**, 63, 1948.
2. Б. А. Арбузов и Л. М. Гужавина, Журн. физ. химии, **23**, 1070, 1949.
3. H. Staudinger u. K. Rössler, Ber., **69**, 49, 1936.
4. T. W. Gibling, Journ. Chem. Soc., 661, 1942.
5. A. Vogel, Journ. Chem. Soc., 1825, 1948.
6. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, Л., 1935, стр. 54.
7. П. А. Ребиндер, Журн. экспер. биол. и медиц., **4**, 939, 1927.
8. C. W. Hoerr, H. J. Harwood a. A. W. Ralston, Journ. Org. Chem., 201, 1944.
9. E. T. Berrows, B. M. C. Hargreaves, I. E. Page, J. C. J. Resuggan a. T. A. Robinson, Journ. Chem. Soc., 200, 1947.
10. F. Fridau, Lieb. Ann., **83—84**, 1, 1852.
11. E. Jeffry, Ber., **30**, 898, 1897.

СОЧЕТАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

С. В. Горбачев

Обычно принимается, что характер процесса электролиза определяется самой медленной стадией в цепи последовательных явлений, образующих электродную реакцию. Самая медленная стадия в разных электродных реакциях может оказаться различной, что и служит основанием для классификации электрохимических процессов.

Наиболее известной попыткой подобной классификации является работа Эрдей-Груца и Фольмера [1]. Эти авторы дали ряд уравнений, подчинение которым и является, по их мнению, признаком того, что данный процесс электролиза имеет природу концентрационной поляризации или замедленного разряда ионов, или фазовой поляризации. В литературе отмечалось, что указанные уравнения Эрдей-Груц и Фольмера обладают схематизмом и не являются вполне надежным основанием для различения типов поляризации. При обсуждении механизма водородного перенапряжения Гаммет [2] сделал попытку учета двух стадий процесса на катоде, продолженную М. А. Лошкаревым и О. А. Есиным [3]. Наиболее значительной работой в этой области является работа Н. Д. Луковцева [4], который количественно рассмотрел задачу о расчете водородного перенапряжения в условиях, когда выделение водорода протекает по каталитическому и электрохимическому пути со скоростями одного порядка.

Изучение поляризации при электролизе хлоридов, выполненное Н. П. Жуком [5], осветило значение ряда факторов: потенциала поляризации, температуры и концентрации электролита. Это исследование показало, что химическая и концентрационная поляризации плавно переходят друг в друга при изменении режима электролиза.

Еще шире взаимные переходы концентрационной и химической поляризации исследованы А. В. Измайловым [6] при изучении выделения меди из растворов ее комплексных соединений. Работы А. В. Измайлова осветили вопрос о значении химической природы комплексообразователя для поляризации при выделении меди.

Эти работы поставили вопрос о количественном учете совместного течения концентрационной и химической поляризаций. Но они не только поставили этот вопрос, но и создали тот фундамент, на котором должно базироваться теоретическое рассмотрение этой задачи. Известно, что концентрационная поляризация является вечным спутником электролиза. Если внимание исследователя обращено на другие явления электролиза, он принужден подбирать такие условия электролиза, которые позволили бы игнорировать концентрационную поляризацию. Можно значение концентрационной поляризации понизить, но избавиться от нее не удается.

В настоящей работе теоретическое рассмотрение задачи о совместном течении концентрационной и химической поляризации базируется на исследованиях Н. П. Жука и А. В. Измайлова.

Вывод основного уравнения

Введем понятие потенциала поляризации ΔE, как разности между равновесным потенциалом электрода $E_р$ в данном растворе и потенциалом поляризованного током электрода $E_{пол}$ в том же растворе

$$\Delta E = E_р - E_{пол}. \tag{1}$$

Обозначая исходную концентрацию раствора через c_0, а концентрацию у поверхности электрода c, получим для потенциала поляризации следующее выражение:

$$\Delta E = E_0 + \frac{RT}{nF}\ln c_0 - E_0 - \frac{RT}{nF}\ln c = -\frac{RT}{nF}\ln\frac{c}{c_0}. \quad (2)$$

Концентрация электролита в растворе при электролизе является функцией [7] плотности тока I, времени электролиза z и расстояния от электрода x:

$$c = c_0 - \frac{IU_A}{2nF}\sqrt{\frac{z}{\pi D}}\, e^{-x^2/4Dz}. \quad (3)$$

Здесь $U_A = 1 - U_K$ — числа переноса анионов и катионов; D — коэффициент диффузии электролита.

В уравнении (2) имеется в виду концентрация c у самой поверхности электрода, соответствующая расстоянию от электрода x, стремящемуся к нулю. При $x = 0$ экспоненциальный множитель в уравнении (3) обращается в единицу. Поэтому, рассчитывая концентрацию электролита в приэлектродном слое, получим

$$c = c_0 - \frac{IU_A}{2nF}\sqrt{\frac{z}{\pi D}}. \quad (4)$$

Используем это выражение для подсчета потенциала поляризации

$$\Delta E = -\frac{RT}{nF}\ln\left(1 - \frac{IU_A}{2nFc_0}\sqrt{\frac{z}{\pi D}}\right). \quad (5)$$

Это уравнение получит более привычный для электрохимиков вид, если его переписать в другом виде:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF}\ln\frac{c_0}{c_0 - \frac{IU_A}{2nF}\sqrt{\frac{z}{\pi D}}}. \quad (6)$$

В таком виде это уравнение отличается от известного уравнения для стационарной концентрационной поляризации тем, что в него вошла величина времени электролиза z. Это позволяет использовать уравнение (6) для расчетов нестационарных процессов электролиза, если их механизм имеет природу концентрационной поляризации. Для подсчетов «стационарного» режима следует брать значительные промежутки времени z, но не брать чрезмерно больших z, так как через очень большой промежуток времени концентрация электролита у электрода упадет до нуля, электролиз прекратится, или у электрода начнутся уже другие процессы (например, разложение растворителя электрическим током).

Из уравнения (5) можно получить выражения для плотности тока I:

$$-\frac{nF\Delta E}{RT} = \ln\left(1 - \frac{IU_A}{2nFc_0}\sqrt{\frac{z}{\pi D}}\right);$$
$$\frac{IU_A}{2nFc_0}\sqrt{\frac{z}{\pi D}} = 1 - e^{-\frac{nF\Delta E}{RT}}; \quad (7)$$
$$I = \frac{2nFc_0}{U_A}\sqrt{\frac{\pi D}{z}}\left(1 - e^{-\frac{nF\Delta E}{RT}}\right).$$

Величина $e^{-\frac{nF\Delta E}{RT}}$ при поляризациях выше 0,1 V имеет очень большие значения, Так, например, при температуре 20° С получаем

ΔE	0,1	0,2	0,3	0,4	вольт
$e^{\frac{F\Delta E}{RT}}$	52,3	2741	143536	7514500	

Тем самым, если в уравнении (7) отбросить экспоненциальное вычитаемое, то при поляризации в 0,1 V ошибка будет иметь порядок 2%. При дальнейшем повышении поляризации ошибка быстро снижается и теряет всякое значение. Отказ от подсчетов кинетики электролиза в области очень малых величин поляризации допустим во многих случаях. П. Д. Луковцев [4], Одюбер и другие исследователи обращали внимание на то, что при малых потенциалах поляризации электрод приближается к равновесному состоянию. На поверхности равновесного электрода имеет место подвижное равновесие и равенство скоростей встречных процессов. Поэтому слабый результирующий ток, отмечаемый гальванометром, не характеризует истинной скорости протекающего в это время электродного процесса. Поэтому исследование слабых токов имеет смысл только в том случае, когда учитываются и прямой и встречный обратный токи. Отказываясь от подсчета токов, имеющих место при поляризации меньше 0,1 V, получаем возможность придать уравнению (7) следующий вид:

$$I = \frac{2nFc_0}{U_A}\sqrt{\frac{\pi D}{z}}.$$

Это уравнение характеризовало бы скорость электродной реакции и выражало силу тока I в том случае, если бы единственным фактором, лимитирующим процесс электролиза, была концентрационная поляризация. Подобно тому как в кинетике химических реакций не каждое соударение молекул ведет к акту реакции, также и при электролизе не каждое приближение иона в поверхности электрода тотчас ведет к акту разряда. Наличие энергетического барьера разряда ионов обусловлено прежде всего сольватацией ионов. Втягивание молекул растворителя и комплексообразователя силовым полем иона придает последнему устойчивость, характерную для истинных растворов. Связанное с разрядом иона перемещение электронов также требует затраты энергии. Обозначая энергию активации электродной реакции через A и применяя принцип Д. В. Алексеева, можно было бы ожидать, что сила тока получит следующее выражение:

$$I = \frac{2nFc_0}{U_A}\sqrt{\frac{\pi D}{z}}\, e^{-A/RT}. \qquad (9)$$

Однако такого вида выражение предполагает, что энергетический барьер, характеризуемый величиной A, преодолевается отдельными ионами в результате их теплового движения. Но в приэлектродном процессе к тепловому движению ионов присоединяется движение под действием электрического поля электрода. Электрическое поле, нарушающее равновесие, характеризуется потенциалом поляризации ΔE. Заряд иона nF, пробегая разность потенциалов ΔE, будет сообщать иону добавочную энергию $nF\Delta E$. В приэлектродном слое имеет место высокий градиент потенциала $\frac{dE}{dx}$. Под действием этого градиента потенциала возникает электронная поляризация иона. Обозначая коэффициент электронной поляризации иона через α_i, будем иметь добавочную электрическую энергию втягивания иона в электродную реакцию $N\left(\frac{dE}{dx}\right)^2\alpha_i$. Но то же электрическое поле будет втягивать к электроду не только ионы, но и молекулы растворителя. Если дипольный момент молекул обозначить μ_p, тогда действие приэлектродного поля на жесткие и мягкие диполи растворителя выразится, как $N\frac{dE}{dx}\mu_p + N\left(\frac{dE}{dx}\right)^2\alpha_p$. Втягивание посторонних молекул к поверхности электрода требует от иона предварительного вытеснения этих молекул. На значение этого фактора в последнее время обратила особое внимание глубокая работа Л. И. Антропова [8].

Итак, преодолению энергетического барьера A способствует не только тепловое движение ионов, энергия которого может быть характеризована $^3/_2\ RT$, но и указанные формы воздействия приэлектродного электрического поля. Поэтому сила тока будет выражаться не уравнением (9), в котором действие электрического поля не учитывается, а следующим уравнением (10):

$$I = \frac{2nFc_0}{U_\text{A}} \sqrt{\frac{\pi D}{z}}\, e^{-\frac{^3/_2 A}{^3/_2 RT + nF\Delta E + N\left(\frac{dE}{dx}\right)^2 (\alpha_i - \alpha_p) - N\frac{dE}{d\,.}\mu_p}} \qquad (10)$$

В этом уравнении коэффициент диффузии D зависит от температуры. Ограничимся сейчас простейшей характеристикой этой зависимости. Примем, что изменение коэффициента диффузии D с температурой обусловлено изменением вязкости раствора η:

$$D\eta = L_1.$$

Примем по Аррениусу, что изменение вязкости жидкости с температурой выражается простейшей экспоненциальной функцией:

$$\eta = \eta_0\, e^{\frac{A_\text{д}}{RT}}.$$

Известно, что данное Г. М. Панченковым уравнение [9] является несравненно более точным. Мы ограничиваемся применением формулы Аррениуса, как выражения менее громоздкого, мирясь с его меньшей точностью:

$$D = \frac{L_1}{\eta} = \frac{L_1}{\eta_0}\, e^{-\frac{A_\text{д}}{RT}} = L_2\, e^{-\frac{A_\text{д}}{RT}};$$

$$D^{1/2} = Le^{-\frac{A_\text{д}}{RT}}.$$

Подставляя это выражение, раскрывающее зависимость коэффициента диффузии D от температуры, в уравнение (10), получим силу тока I в виде явной функции от температуры:

$$I = \frac{2nFc_0}{U_A} \sqrt{\frac{\pi}{z}}\, Le^{-\frac{A_\text{д}}{RT}}\, e^{-\frac{^3/_2 A}{^3/_2 RT + nF\Delta E + N\left(\frac{dE}{dx}\right)^2 (\alpha_i - \alpha_p) - N\frac{dE}{dx}\mu_p}}. \qquad (11)$$

Придавая большое значение исследованиям зависимости кинетики электролиза от температуры, мы отмечаем в уравнении (11) то, что сила тока I выражена в нем в виде явной функции от температуры. Но вместе с тем оно дает зависимость I от потенциала поляризации ΔE и времени z.

При выводе уравнения (11) принято условие, что количественное рассмотрение не распространяется на очень малые величины поляризации, меньшие чем 0,1 V. При выводе принято несколько упрощенное выражение для зависимости коэффициента диффузии D от температуры. Несомненно, что в дальнейшем можно ставить вопрос об уточнении уравнения (11) с устранением указанных упрощающих условий. Но в настоящее время требуется не столько вводить эти уточнения, сколько проверить правильность общей постановки задачи. Это можно сделать путем сопоставления основных выводов изложенной теории с опытными данными.

Зависимость энергии активации от температуры

В предыдущих наших работах [5, 7] опытным путем была установлена зависимость силы тока I от температуры, имеющая следующий вид:

$$\lg I = -\frac{A_\text{э}}{2{,}3\, RT} + \text{const}. \qquad (12)$$

Сопоставляя это экспериментальное уравнение с выведенным выше уравнением (11), приходится отметить отсутствие очевидной согласованности между ними. Для облегчения сопоставления уравнений (11) и (12) введем следующие обозначения:

$$\ln\left(\frac{2nFc_0}{U_A}\sqrt{\frac{\pi}{z}}L\right) = B; \qquad (13)$$

$$nF\Delta E + N\left(\frac{dE}{dx}\right)^2(\alpha_i - \alpha_p) - N\frac{dE}{dx}\mu_p = Q. \qquad (14)$$

Тогда уравнение (11) получит следующий вид:

$$\ln I = -\frac{A_д}{2RT} - \frac{{}^3/_2 A}{{}^3/_2 RT + Q} + B. \qquad (15)$$

Уравнение (12) перепишем в таком виде.

$$\ln I = -\frac{A_э}{RT} + \text{const}. \qquad (16)$$

В этих уравнениях фигурируют $A_э$ — энергия активации из экспериментальных данных, $A_д$ — энергия активации диффузионного процесса и A — энергия активации химической поляризации. Из сопоставления уравнений (15) и (16) получается, что

$$\frac{A_э}{RT} = \frac{A_д}{2RT} + \frac{{}^3/_2 A}{{}^3/_2 RT + Q};$$
$$A_э = \frac{A_д}{2} + \frac{{}^3/_2 A}{{}^3/_2 + \frac{Q}{RT}}. \qquad (17)$$

Из уравнения (17) следует, что экспериментальная энергия активации $A_э$ оказывается функцией температуры, что противоречит опытным данным [5—7], в которых было показано удовлетворительное постоянство величины $A_э$. Формально этот вывод приходится признать правильным, но требует выяснения следующий вопрос. Даваемая уравнением (17) зависимость экспериментальной энергии активации $A_э$ от температуры может являться уточнением экспериментального уравнения (12) или опытным опровержением уравнения (11). Для выяснения этого вопроса необходимо ориентироваться в значениях слагаемого $\frac{Q}{RT}$. Значение Q дается уравнением (14). Первое слагаемое выражает действие электрического поля электрода на ион. Два других слагаемых выражают действие того же поля на жесткие и мягкие диполи. Допустим, что этими двумя слагаемыми можно пренебречь. Согласно идеям Л. И. Антропова [8], подобное упрощение допустимо для области потенциалов не очень удаленной от максимума электрокапиллярной кривой данного металла. В таком случае

$$\frac{Q}{RT} = \frac{nF\Delta E}{RT}. \qquad (18)$$

Уравнение (15) принимает следующий вид:

$$\ln I = -\frac{A_д}{2RT} - \frac{{}^3/_2 A}{{}^3/_2 RT + nF\Delta E} + B. \qquad (19)$$

На рис. 1 сопоставлена зависимость $\lg I$ от T^{-1}, даваемая уравнением (19) с линейной зависимостью по уравнению (16), отмеченной пунктиром.

Из рис. 1 видно, что зависимость $\lg I$ от $\frac{1}{T}$ не является строго линейной, но расхождение имеет порядок экспериментальных погрешностей в определениях этой зависимости из обычных измерений поляризационных кривых. С одной стороны, это сопоставление требует постановки измерений с повышенной точностью методики. С другой стороны, можно принять, что опытные данные не противоречат изложенным выводам теории.

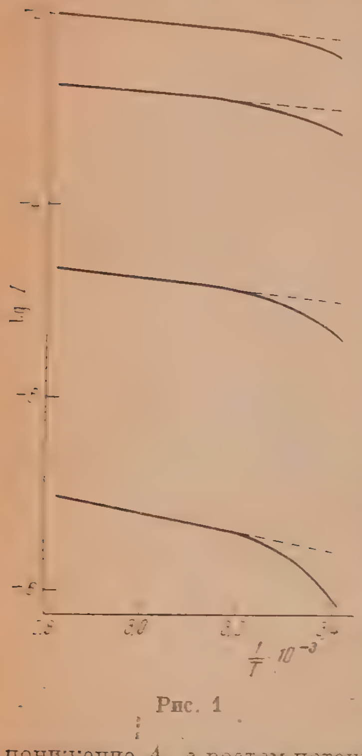


Рис. 1

Зависимость энергии активации от потенциала поляризации

Уравнения (17) и (18) дают возможность рассчитать зависимость экспериментальной энергии активации $A_э$ от потенциала поляризации. Для случая, когда энергия активации диффузионного процесса $A_д = 4000$ кал, а энергия активации химической поляризации $A = 30\,000$ кал, зависимость экспериментальной энергии активации $A_э$ от потенциала поляризации показана на рис. 2. Весьма важно отметить, что уравнение (17) дает плавное понижение экспериментальной энергии активации $A_э$ с ростом потенциала поляризации. Это находится в полном согласии с выводами работ Н. П. Жука [5] и А. В. Измайлова [6]. Вместе с тем следует напомнить, что уравнения теории замедленного разряда Фольмера дают линейное понижение $A_э$ с ростом потенциала поляризации. Согласно Фольмеру

$$\ln I = \ln (kE\,[\mathrm{H}^+]) - \frac{A - \alpha F \Delta E}{RT}\,.$$

Рис. 2

Легко убедиться, что это уравнение противоречит опытным данным о зависимости экспериментальной энергии активации от потенциала поляризации ΔE. Многообразие опытных данных настоятельно требует учета

взаимодействия электрода с мягкими и жесткими диполями, входящими в состав раствора. Поэтому уравнение (19) следует рассматривать как первое приближение, но надежных опытных данных для учета влияния диполей в настоящее время еще недостает.

Зависимость плотности тока от потенциала

В литературе установилось мнение, что наиболее общее выражение зависимости плотности тока от потенциала дается уравнением Тафеля. Известно, что Фольмер, Одюбер, Глесстон и другие исследователи видели задачу построения теории процессов электролиза в истолковании эмпирической формулы Тафеля. Н. П. Жуком [5] было впервые показано систематическими измерениями, что формула Тафеля не может считаться общим выражением для зависимости плотности тока от потенциала поляризации.

Зависимость I от ΔE, даваемая уравнением (19), показана на рис. 3 для трех температур. Для сопоставления с формулой Тафеля показан рис. 4 . В координатах $\lg I$ — ΔE, согласно формуле Тафеля, должны получаться прямые линии. Из рис. 4 видно, что зависимость имеет не линейный характер, а выражается плавными кривыми, впервые систематически промеренными Н. П. Жуком [5].

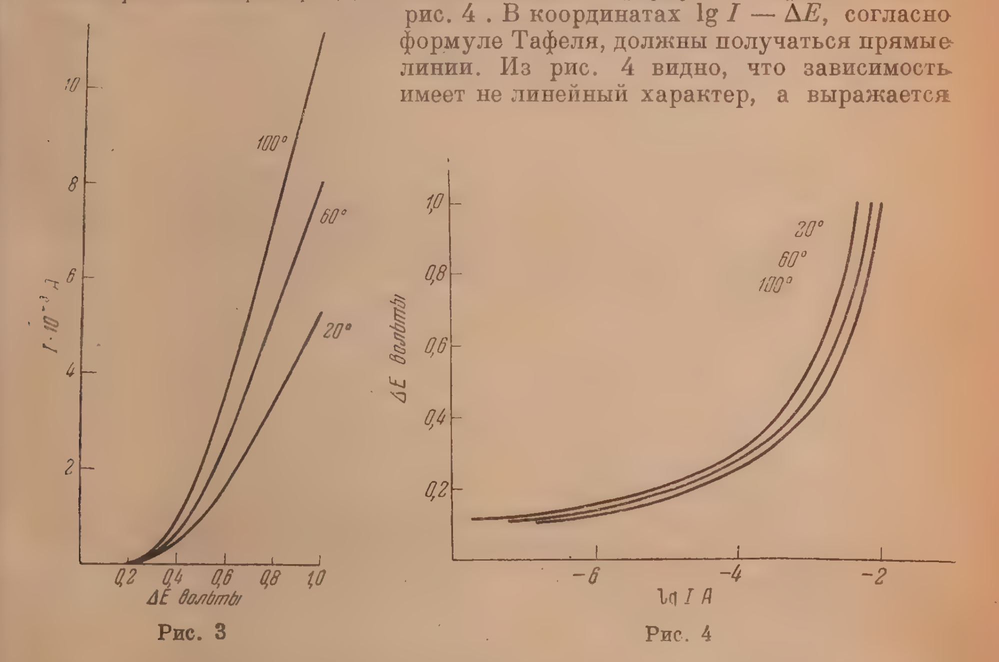


Рис. 3

Рис. 4

Только дальнейшие систематические исследования могут выяснить действительную область применения уравнения Тафеля. Сейчас можно считать, что это уравнение имеет частный характер и в ряде случаев противоречит опытным данным. Уравнения (15) и (19) количественно выражают зависимость I от ΔE для случаев, в которых формула Тафеля оказывается неприменимой.

О графическом определении потенциалов разложения

Графический метод определения потенциалов разложения широко применяется для разнообразных научных и технических целей. В последнее время к этому вопросу привлечено внимание работами О. К. Кудры. В заключительной части настоящей статьи целесообрзано отметить некоторые

трудности, связанные с указанным графическим методом. На рис. 5 показан ход поляризационных кривых, отличающихся величиной энергии активации химической поляризации A. Соответствующие значения величины A, выраженные в ккал, указаны на рис. 5 у кривых. Из рисунка видно, что потенциал разложения соответствует отсутствию поляризации, когда $\Delta E = 0$. Однако применение обычного графического метода определения потенциала разложения к кривым, изображенным на рис. 5, приводит к значениям, отличающимся от истинного значения на несколько десятых долей вольта. Рис. 5 показывает, что скоростная, а не термодинамическая величина энергии активации A сильно влияет на крутизну подъема поляризационной кривой. Но эта разница в крутизне подъема вызывает кажущееся изменение в потенциале разложения, который является основной термодинамической характеристикой электродной реакции.

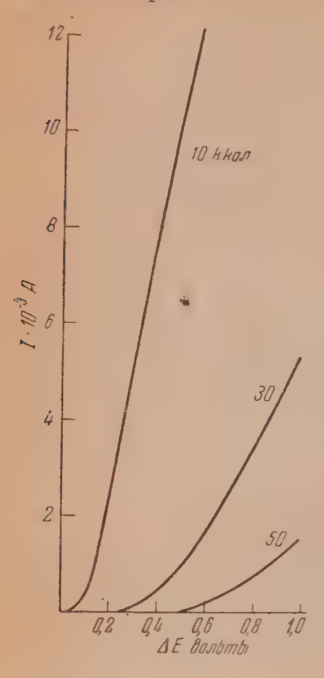


Рис. 5

Выводы

1. Предложено уравнение (15), выражающее зависимость плотности тока от условий электролиза для случая сочетания концентрационной и химической поляризации.

2. Показано, что теоретическое уравнение удовлетворительно согласуется с ранее установленной нами эмпирической зависимостью плотности тока от температуры.

3. Показано, что уравнение (15) выражает плавное изменение экспериментальной энергии активации с ростом потенциала поляризации. Этот плавный переход от типичной химической поляризации к концентрационной отмечался в исследованиях Н. П. Жука и А. В. Измайлова.

4. Уравнение (15) дает зависимость плотности тока от потенциала, существенно отличающуюся от эмпирической формулы Тафеля. Показано, что уравнение (15) дает правильное выражение этой зависимости, согласующееся с результатами исследований Н. П. Жука и А. В. Измайлова.

5. Отмечено, что скоростная характеристика кинетики электролиза, величина энергии активации химической поляризации, оказывает большое влияние на результаты обычного графического метода определения потенциалов разложения.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
15.III.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Erdey-Gruz, Volmer, Z. phys. Chem., 172, 157, 1935.
2. Hammet, Trans. Farad Soc. 29, 770, 1933.
3. М. А. Лошкарев, О. А. Есин, Журн. физ. химии, 11, 410, 1938.
4. П. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 21, 589, 1947.
5. С. В. Горбачев, Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951.
6. С. В. Горбачев, А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 25, 1384, 1951; А. В. Измайлов, С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 399 1952.
7. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 889, 1950.
8. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 25, 1494, 1951.
9. Г. М. Панченков, Теория вязкости жидкостей, Гостоптехиздат, 1947; Журн. физ. химии, 24, 1390, 1950.

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

I. РАЗЛОЖЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ МОЛЕКУЛ ПО ПАРАМЕТРАМ

П. Г. Маслов

К настоящему времени накопился огромный опытный материал по химии и термодинамике углеводородов, подлежащий объяснению и обобщению [1]. Однако, как показали итоги недавно протекавшей в Москве дискуссии по теории химического строения, ряд советских и иностранных ученых при попытках обобщить накопленный опытный материал пошли по неправильному идеалистическому пути несуществующего «электронного резонанса» [2, 3], пренебрегая материалистической теорией строения органических молекул А. М. Бутлерова [4] — основоположника теории строения молекул. Между тем новые успехи по органической химии возможны в дальнейшем при условии развития и разработки основных положений теории А. М. Бутлерова на основе современных достижений и представлений физики и химии.

В этом отношении предложение В. М. Татевского [5, 6] разбить связи С — С на типы и подтипы с учетом валентных состояний атомов углерода заслуживает серьезного внимания, но он, к сожалению, ничего не говорит о влиянии взаимодействий различных связей и углов на величины теплот образования молекул и ее отдельных валентных связей. Между тем роль взаимодействий очень велика, и в свете теории А. М. Бутлерова это следовало бы отразить.

Нам кажется, что при дальнейшем развитии теории А. М. Бутлерова необходимо прежде всего условиться о количественной характеристике различных взаимодействий внутри молекул, о характеристике распределения плотности связывающих электронов по объему молекулы и зависящих от этого распределения электронов сил, действующих между атомами в молекуле. При этом самым замечательным было бы квантово-механическое решение вопроса; однако квантово-механическое решение задачи сопряжено практически с непреодолимыми математическими трудностями, по крайней мере, в настоящее время. Поэтому при развитии теории А. М. Бутлерова разумно исходить из полуклассических методов.

Мы полагаем, что в первом приближении за количественную характеристику взаимодействий внутри молекулы, характеристику распределения плотности валентных электронов, разумно выбрать наряду с совокупностями амплитуд обобщенных сил, получающихся в итоге решения механической задачи о колебаниях молекул [7,8], и системами коэффициентов влияния [7], распределения термодинамических функций по параметрам τ ($\tau = k^*_{ij}, a_{ij'}$) [9]. Разложения термодинамических функций, кроме того, дают не плохую количественную характеристику взаимодействий с термодинамической стороны и окажут ценную помощь как при объяснении опытных термодинамических закономерностей, так и для предсказания новых.

Как ни странно, но широко известный принцип аддитивности энергии [2, 3, 6], в основе которого лежит допущение, что полная энергия молекулы складывается лишь из ее долей, приходящихся на практически невзаимодействующие валентные связи, строго говоря, не имеет места и находится в противоречии с основами теории А. М. Бутлерова. Величина

Распределение нулевой колебательной энергии E_{ovi} — для нормальных колебаний

***p* =**

Тип взаимодействия	τ	A_g 993 см⁻¹ $E^\circ_{ovi}(\tau)$	A_g 2925 см⁻¹ $E^\circ_{ovi}(\tau)$	A_g 1428,3 см⁻¹ $E^\circ_{ovi}(\tau)$	A_u 2894 см⁻¹ $E^\circ_{ovi}(\tau)$	A_u 1379 см⁻¹ $E^\circ_{ovi}(\tau)$
Динамическое взаимодействие	k^*_C	786,951	49,44400	5,95900	нет	нет
	$k^*_{q_H}$	3,44389	2180,65460	0,24300	2152,33129	0
	k^*_α	90,31304	185,74147	1581,00280	88,99821	1361,85225
	k^*_ρ	86,11186	177,08173	1507,33790	86,21165	1298,39039
	H^*	0,50015	—3,20096	0,01429	нет	нет
	h^*	—0,01429	—22,94970	0	—22,47817	0
	a^*	5,08732	—183,78388	5,61597	—127,38216	1,42900
	A^*	—157,30436	—56,54561	57,29034	нет	нет
	l^*_α	—72,73610	—149,58778	—1273,23900	—72,82195	—1096,75750
	l^*_β	—72,73610	—149,58778	—1273,23900	—72,82195	—1096,75750
	$l^*_{\alpha\beta}$	32,10969	66,03409	562,09715	32,15250	484,17378
	$\overline{m}^*_\alpha$	1,77196	3,65834	31,10942	—1,77196	—26,79375
	$\overline{m}^*_\beta$	—18,16260	—37,34067	—317,83818	18,17695	273,78215
	$\overline{n}^*_{\alpha\beta}$	14,23297	29,25170	249,06081	—14,24726	—214,53577
Кинематическое взаимодействие	a_C	885,29421	6,24479	3,14380	нет	нет
	a	29,06586	2063,74805	0,94325	2079,35232	0,07145
	a_α	129,35311	29,83758	1063,46180	14,81880	983,86660
	a_β					
	a_{H^*}	—54,95947	38,87065	—0,58589	нет	нет
	a_{A^*}	—298,44678	—12,03220	—51,04388	»	»
	a_{a^*}	9,26000	—37,46860	4,80155	—26,56802	1,31468
	$a_{\alpha\beta}$	нет	нет	нет	нет	нет
	$\nu_c = \Sigma\nu_i(\tau)$	1399,13536	4178,06982	2041,5544	4135,52600	1970,60100

энергии молекулы всегда существенно больше суммы ее долей, обусловленных силами вдоль валентных связей, так как важную роль в образовании энергии молекулы играют различные взаимодействия составных частей молекулы; широко известные величины энергий связей [2, 3, 6] всегда включают в себя большие доли энергии взаимодействия связей и углов и потому не могут дать истинной картины распределения сил в молекулах. Принцип аддитивности энергии следует поставить в соответствие с теорией А. М. Бутлерова, т. е. понимать его шире, положив в его основу то, что энергия молекулярной системы, или иная термодинамическая функция, составляется не только из их долей, приходящихся на валентные связи, но и существенно из долей, обусловленных различными наиважнейшими взаимодействиями связей и углов между связями. Исходя из развитых выше положений, мы пришли к ряду интересных следствий в области термодинамики молекул углеводородов, например, получили общую формулу для теплоемкости C_p^0 [10] н-алканов и н-алкенов, как функции T°, формулу для C_p^0 алкинов, н-алкилбензолов и т. д., нашли

Таблица 1

этана по связям, углам и их взаимодействиям (τ) в кал/моль при $T = 298,16^{\circ}$ K 1 атм

E_g			E_u			
2963 см⁻¹	1460 см⁻¹	1156,1 см⁻¹	2994 см⁻¹	1486 см⁻¹	820,82 см⁻¹	$\Sigma\nu_i$
$E^{\circ}_{0vi}(\tau)$	$E^{\circ}_{0vi}(\tau)$	$E^{\circ}_{0vi}(\tau)$	$E^{\circ}_{0vi}(\tau)$	$E^{\circ}_{0vi}(\tau)$	$E^{\circ}_{0vi}(\tau)$	$E^{\circ}_{0vi}(\tau)$
нет	нет	нет	нет	нет	—	842,35400
2183,19769	0,55731	3,18667	2188,45724	0,74308	0,07145	13089,09966
15,87619	725,54637	6,13041	16,73359	747,68178	15,90481	6363,65410
12,26089	0,57160	693,92275	18,16259	10,83187	355,7500	5338,13288
нет	нет	нет	нет	нет	нет	—2,68650
11,49013	0	0,01429	11,51786	0	0	0,60233
—102,16018	5,65891	—12,61807	—114,20577	—5,71600	—1,80065	—760,71730
нет	нет	нет	нет	нет	нет	—271,14030
6,40198	292,15905	2,47217	6,73070	301,06178	6,40203	—1434,68685
5,17304	0,24299	293,07364	7,67444	4,57280	150,24506	—1743,17840
—2,54368	3,74404	—11,87499	3,17334	16,39069	—13,68989	1166,96623
0,31438	14,27575	0,11436	—0,32963	—14,71900	—0,31438	6,65701
—2,58649	—0,12863	—146,31535	3,83088	2,40078	+75,00830	—211,78998
нет	нет	нет	нет	нет	нет	63,76245
нет	нет	нет	нет	нет	нет	894,68280
2167,22182	2,32929	20,96346	2156,46311	2,95809	0,94329	12874,93905
5,43040	1033,71054	14,43290	5,67325	1023,87858	71,30720	6530,20363
2,30069	0,45728	853,2559	2,42940	5,85890	629,4460	2987,49634
нет	нет	нет	нет	нет	нет	—16,67471
»	»	»	»	»	»	—361,52290
—45,97213	4,94335	—40,44160	—27,35109	—10,61754	2,64361	—282,19119
0,65745	—0,52975	—20,22125	—0,18577	40,58360	—111,01905	—181,42954
4234,12700	2086,3400	1652,0669	4278,8549	2123,4952	1172,95178	44892,53

формулы для определения различных видов теплот и энергий **н-алканов**, н-алкенов, н-алкинов.

Настоящая работа посвящена применению формул для разложения) термодинамических функций по параметрам молекулы τ ($\tau = k^{*}_{ij}$ [7], a_{ij} [9] [10] к этану и некоторым следствиям, вытекающим из этого.

Формулы разложения колебательных термодинамических функций (энергии E^0_{iv}, теплосодержания H^0_{iv}, энтропии S^0_{iv}, теплоемкости C^0_{piv} и свободной энергии F^0_{iv}) по параметрам τ для i-го нормального колебания молекулы можно записать в виде [10]:

$$E^0_{iv}(\tau) = E^0_{iv}(\tau) + E^0_{iv}(T,\tau) = \left[1,429\overset{\bullet}{\nu}_i\tau + 2,858\overset{\bullet}{\nu}_i\tau\left(e^{\frac{1,438507\nu_i}{T}} - 1\right)^{-1}\right] \text{кал/моль}, \quad (1)$$

$$H^0_{iv}(\tau) = \left[2,858\,\overset{\bullet}{\nu}_i\tau\left(e^{\frac{1,438507\nu_i}{T}} - 1\right)^{-1}\right] \text{кал/моль}, \quad (2)$$

$$S_{iv}^0(\tau) = \left[\frac{2E_{0iv}^0(\tau) + E_{iv}^0(T,\tau)}{T} - 4{,}5706\dot{\nu}_i^{-1}\nu_i\tau \lg\left(e^{\frac{1{,}438507\nu_i}{T}} - 1\right)\right] \text{кал/моль·град}, \tag{3}$$

$$C_{piv}^0(\tau) = \left[\frac{E_{iv}^0(T)\, e^{\frac{1{,}438507\nu_i}{T}}}{RT^2} - E_{iv}^0(T,\tau)\right] \text{кал/моль·град}, \tag{4}$$

$$F_{iv}^0(\tau) = \left[4{,}5706T\nu_i^{-1}\dot{\nu}_i\tau \lg\left(e^{\frac{1{,}438507\nu_i}{T}} - 1\right) - 2E_{0iv}^0(\tau)\right] \text{кал/моль}, \tag{5}$$

где $\dot{\nu}_i = \frac{\partial\nu_i}{\partial\tau}$, T — абсолютная температура в °К, R — газовая постоянная, $E_{0iv}^0(\tau)$ — доля нулевой колебательной энергии i-го нормального колебания, обусловленная взаимодействием типа τ, $E_{iv}^0(T,\tau)$ — часть колебательной энергии i-го же колебания, зависящая от температуры и от параметра τ.

Определяя известным методом [11] чувствительности $\dot{\nu}_i = \frac{\partial\nu_i}{\partial\tau}$ частот к изменению параметра τ и зная совокупности коэффициентов влияния, по формулам (1)—(5) легко найти разложения термодинамических функций для каждого i-го нормального колебания на отдельные части, зависящие от того или иного параметра τ, т. е. от того или иного вида взаимного влияния. Таким путем мы и нашли разложения (1)—(5) колебательных термодинамических функций для этана, которые вписаны в табл. 1—3; при этом коэффициенты влияния были взяты из [7], а чувствительности найдены методом [11] (табл. 4). В табл. 5 приведены результаты расчета полных долей колебательных термодинамических функций, порожденных данным типом взаимодействия τ; последние определялись по формулам:

$$E_v^0(\tau) = \sum_i E_{iv}^0(\tau), \tag{6}$$

$$H_v^0(\tau) = \sum_i H_{iv}^0(\tau), \tag{7}$$

$$C_{pv}^0(\tau) = \sum_i C_{piv}^0(\tau), \tag{8}$$

$$S_v^0(\tau) = \sum_i S_{iv}^0(\tau), \tag{9}$$

$$F_v^0(\tau) = \sum_i F_{iv}^0(\tau). \tag{10}$$

В табл. 6 иллюстрируется роль взаимодействий в образовании той или иной термодинамической функции молекулы. Заметим, что все расчеты выполнены для давления $p = 1$ атм при справедливости уравнения $pV = RT$, т. е. для стандартного состояния (знак нуль справа вверху) и при температуре $T = 298{,}16°$ К.

Полученные результаты находятся в полном соответствии с теорией строения молекул Бутлерова; взаимодействия различных валентных связей в этане оказывают существенное влияние на величины колебательных

Таблица 2

		A_g			A_u		E_g			E_u			
	τ	993 см⁻¹	2925 см⁻¹	1428,3 см⁻¹	2894 см⁻¹	1379 см⁻¹	2963 см⁻¹	1460 см⁻¹	1156,1 см⁻¹	2994 см⁻¹	1486 см⁻¹	820,82 см⁻¹	
		$E^{\circ}_{iv}(T,\tau)$	$E^{\circ}_{iv}(T,\tau)$	$E^{\circ}_{iv}(T,\tau)$	$E^{\circ}_{iv}(T,\tau)$	$E^{\circ}_{iv}(T,\tau)$	$E^{\circ}_{iv}(T,\tau)$	$E^{\circ}_{iv}(T,\tau)$	$E^{\circ}_{iv}(T,\tau)$	$E^{\circ}_{iv}(T,\tau)$	$E^{\circ}_{iv}(T,\tau)$	$E^{\circ}_{iv}(T,\tau)$	$E^{\circ}_{iv}(T,\tau)$
Динамическое взаимодействие	k^*_C	13,16393	0,00007	0,01209	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	13,17610
	k^*_{qH}	0,05761	0,00323	0,00049	0,00376	0	0,00306	0,00097	0,02415	0,00230	0,00114	0,00277	0,13541
	k^*_{α}	1,51073	0,00028	3,20847	0,00002	3,51184	0,00002	1,26476	0,04646	0,00002	1,14951	0,61730	14,38906
	k^*_{β}	1,44046	0,00026	3,05898	0,00015	3,34819	0,00002	0,00100	5,25905	0,00002	0,01665	13,80751	46,01926
	H^*	0,00837	−0,00000	0,00003	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,00839
	h^*	−0,00024	−0,00003	0,00000	−0,00004	0,00000	0,00002	0,00000	0,00011	0,00001	0,00000	0,00000	−0,00003
	a^*	0,08510	−0,00027	0,01140	−0,00022	0,00368	−0,00014	0,00086	−0,09563	−0,00012	−0,00879	−0,06988	−0,22783
	A^*	−2,63135	−0,00008	−0,11626	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	−2,74770
	l^*_{α}	−1,21671	−0,00022	−2,58390	−0,00013	−2,82824	0,00001	0,50928	0,01874	0,00001	0,46286	0,24847	−4,15274
	l^*_{β}	−1,21671	−0,00022	−2,58390	−0,00013	−2,82824	0,00001	0,00042	2,22112	0,00002	0,00703	5,83138	9,49075
	$l^*_{\alpha\beta}$	0,53712	0,00010	1,14072	0,00006	1,24855	−0,00000	+0,00653	−0,09000	0,00000	0,02520	−0,53134	1,80733
	m_{α}	0,02964	0,00000	0,06313	−0,00000	−0,06909	0,00000	0,02488	0,00087	0,00000	−0,02263	−0,01230	0,00552
	$\overline{m}_{\beta}$	−0,30382	−0,00006	−0,64502	+0,00003	+0,70601	0,00000	−0,00022	−1,10888	0,00000	0,00369	2,91126	3,36882
	$\overline{n}_{\alpha\beta}$	0,23808	0,00004	0,50544	−0,00002	−0,55323	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,19009
Кинематическое взаимодействие	a_C	14,73729	0,00001	0,00638	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	14,74368
	a_{qH}	0,48621	0,00306	0,00191	0,00368	0,00018	0,00303	0,00406	0,15888	0,00226	0,00955	0,03661	0,91528
	a_{α}	2,16379	0,00004	2,15818	0,00003	2,53712	0,00001	1,80194	0,10938	0,00001	1,57415	2,76760	19,36581
	a_{β}						0,00000	0,00080	6,46659	0,00000	0,00901	24,43034	61,81349
	a_{H^*}	−0,91935	0,00006	−0,00119	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	−0,92048
	a_{A^*}	−4,99235	−0,00002	−0,10359	»	»	»	»	»	»	»	»	−5,09596
	a_{a^*}	0,15490	−0,00006	0,00974	−0,00005	0,00339	−0,00006	0,00862	−0,30649	−0,00003	−0,01632	0,10261	−0,25545
	$a_{\alpha\beta}$	нет	нет	нет	нет	нет	0,00000	−0,00092	−0,15324	0,00000	0,06240	−4,30892	−8,80138
	$E^{\circ}_{iv}(T)$	23,3327	0,00619	4,14310	0,00714	5,08016	0,00598	3,63198	12,55111	0,00450	3,27345	45,83351	163,200

Таблица 2 (продолжение)

	τ	A_g			A_u		E_g			E_u			
		993 см⁻¹	2925 см⁻¹	1428,3 см⁻¹	2894 см⁻¹	1379 см⁻¹	2963 см⁻¹	1460 см⁻¹	1156,1 см⁻¹	2994 см⁻¹	1486 см⁻¹	820,82 см⁻¹	
		$C^{\circ}_{piv}(\tau)$	$C^{\circ}_{piv}(\tau)$	$C^{\circ}_{piv}(\tau)$	$C^{\circ}_{piv}(\tau)$	$C^{\circ}_{piv}(\tau)$	$C^{\circ}_{piv}(\tau)$	$C^{\circ}_{piv}(\tau)$	$C^{\circ}_{piv}(\tau)$	$C^{\circ}_{piv}(\tau)$	$C^{\circ}_{piv}(\tau)$	$C^{\circ}_{piv}(\tau)$	$C^{\circ}_{piv}(\tau)$
Кинематическое взаимодействие	k^*_C	0,21107	0,00000	0,00028	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,21136
	k^*	0,00092	0,00015	0,00001	0,00018	0,00000	0,00017	0,00002	0,00046	0,00011	0,00003	0,00004	0,00310
	k^*_{α}	0,02422	0,00001	0,07476	0,00001	0,07898	0,00000	0,03006	0,00088	0,00000	0,02788	0,00847	0,31258
	k^*_{β}	0,02310	0,00001	0,07128	0,00001	0,07530	0,00000	0,00002	0,09966	0,00000	0,00040	0,18949	0,74887
	H^*	0,00013	0,00000	0,00000	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,00001
	h^*	—0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	a^*	0,00136	—0,00001	0,00027	—0,00001	0,00008	—0,00001	0,00023	0,00181	—0,00006	—0,00021	—0,00096	—0,00386
	A^*	—0,04219	—0,00000	—0,00271	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,04490
	l^*_{α}	—0,01951	—0,00001	—0,06021	—0,00001	—0,06361	0,00000	0,01211	0,00036	0,00000	0,01122	0,00341	0,08915
	l^*_{β}	—0,01951	—0,00001	—0,06021	—0,00001	—0,06361	0,00000	0,00001	0,04209	0,00000	0,00017	0,08003	0,10126
	$l^*_{\alpha\beta}$	0,00861	0,00000	0,02658	0,00000	0,02808	0,00000	0,00016	—0,00171	0,00000	0,00061	—0,00729	0,04682
	m_{α}	0,00048	0,00000	0,00147	0,00000	—0,00155	0,00000	0,00059	0,00002	0,00000	—0,00055	—0,00017	0,00018
	m_{β}	—0,00487	0,00000	—0,01503	0,00000	0,01588	0,00000	0,00000	0,02102	0,00000	0,00009	0,03995	0,03402
	$n_{\alpha\beta}$	0,00382	0,00000	0,01178	—0,00000	—0,01244	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,00315
	a_C	0,23630	0,00000	0,00015	нет	нет	»	»	»	»	»	»	0,23645
	a	0,07796	0,00015	0,00004	0,00018	0,00000	0,00017	0,00010	0,00301	0,00011	0,00011	0,00050	0,08649
	a_{α}	0,03469	0,00000	0,05029	0,00000	0,05706	0,00000	0,04283	0,00207	0,00000	0,03817	0,03798	0,38417
	a_{β}						0,00000	0,00002	0,12255	0,00000	0,00022	0,33528	0,91613
	a_{H^*}	—0,01474	0,00000	0,00003	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	—0,01476
	a_{A^*}	—0,08005	0,00000	0,00241	»	»	»	»	»	»	»	»	0,08246
	a_{v^*}	—0,00248	0,00000	0,00023	0,00000	0,00001	0,00000	0,00020	—0,00581	0,00000	0,00040	0,00140	—0,00647
	$a_{\alpha\beta}$	нет	нет	нет	нет	нет	0,00000	—0,00002	—0,00290	0,00000	0,00151	—0,05914	—0,12110
	C°_{piv}	0,43931	0,00029	0,09654	0,00035	0,11418	0,00033	0,08633	0,23785	0,00016	0,07925	0,62899	2,722

Таблица 3

Распределение колебательной свободной энергии F°_{iv} и энтропии S°_{iv} молекулы этана для каждого из нормальных колебаний i по связям, углам и их взаимодействиям при $T = 298,16°$ К и давлении $p = 1$ атм
(В кал/моль и кал/моль·град, соответственно)

τ	A_g			A_u		E_g			E_u			
	993	2925	1428,3	2894	1379	2963	1460	1156,1	2994	1486	820,82	
	$F^{\circ}_{iv}(\tau)$	$F^{\circ}_{iv}(\tau)$	$F^{\circ}_{iv}(\tau)$	$F^{\circ}_{iv}(\tau)$	$F^{\circ}_{iv}(\tau)$	$F^{\circ}_{iv}(\tau)$	$F^{\circ}_{iv}(\tau)$	$F^{\circ}_{iv}(\tau)$	$F^{\circ}_{iv}(\tau)$	$F^{\circ}_{iv}(\tau)$	$F^{\circ}_{iv}(\tau)$	$F^{\circ}_{iv}(\tau)$
k^*_C	−4,02232	−0,08121	−0,01153	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	4,115060
k^*	−0,01760	−3,58152	−0,00049	−3,53352	0,00000	−3,57501	−0,00106	−0,00954	−3,43923	−0,00138	−0,00081	−21,18719
k^*_α	−0,46161	−0,30507	−3,05359	−0,14846	−3,02812	−0,02599	−1,36987	−0,01837	−0,02629	−1,38653	−0,18030	−12,94796
k^*_β	−0,44014	−0,29084	−2,91130	−0,14154	−3,13194	−0,02011	−0,00108	−2,07643	−0,02853	−0,02011	−4,03251	−19,27330
H^*	−0,00256	0,00525	−0,00028	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,00241
h^*	+0,00007	0,03778	0,00000	0,03686	0,00000	−0,01894	0,00000	−0,00004	−0,01812	0,00000	0,00000	0,00051
a^*	+0,02602	0,30198	−0,01085	0,20958	−0,00345	0,16730	−0,01068	0,03776	0,01794	0,01060	0,02041	1,00994
A^*	+0,80403	0,09290	−0,11165	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,78528
l^*_α	+0,37177	0,24519	2,71738	0,11958	2,64557	−0,03879	−0,55180	−0,00740	−0,01057	−0,55832	−0,07257	3,62059
l^*_β	0,37177	0,24519	2,71738	0,11958	2,64557	−0,00848	−0,00048	−0,87700	−0,01206	−0,00848	−1,70306	0,88037
$l^*_{\alpha\beta}$	−0,16416	−0,10796	−1,08669	−0,05284	−1,16791	0,00421	−0,00709	+0,03553	−0,00502	−0,03042	−0,15522	−2,27470
m_α	−0,00906	−0,00603	−0,06010	0,00288	0,06463	−0,00052	−0,02696	−0,00035	−0,00056	+0,02730	0,00356	−0,00050
m_β	0,09283	0,06235	0,61400	−0,02984	−0,66041	0,00424	0,00026	0,43796	−0,00610	−0,00447	−0,85025	−0,75779
$n_{\alpha\beta}$	−0,07278	−0,04906	−0,48129	0,02356	0,51750	нет	нет	нет	нет	нет	нет	−0,06207
a_C	−4,52498	−0,01035	−0,00607	нет	нет	»	»	»	»	»	»	−4,54140
a	−0,14856	−3,38980	−0,00192	−3,42378	−0,00017	−3,54894	−0,00442	−0,06282	−3,38795	−0,00551	−0,01074	−21,00499
a_α	−0,66119	−0,04904	−2,05479	−0,02437	2,46439	−0,00889	−1,95214	−0,04319	−0,00893	−1,89872	−0,80832	−14,69416
a_β						−0,00377	−0,00086	−2,65320	−0,00382	−0,01086	−7,13506	−19,61514
a_{H^*}	0,28093	−0,06384	+0,00113	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,21822
a_{A^*}	1,52543	0,01976	+0,09859	»	»	»	»	»	»	»	»	1,64378
$a_{\alpha\beta}$	−0,04735	0,06164	−0,00974	−0,04342	−0,0317	+0,07549	−0,00928	0,12211	0,04297	0,11969	−0,02997	0,59998
				нет		−0,00129	0,00132	0,06160	0,00029	−0,07526	1,25842	2,48978
F_{iv}	−7,09956	−6,86268	−3,65181	−6,88573	−4,58629	−6,99949	−3,92418	−5,05338	−6,88486	−3,84247	−13,38598	−109,2234

Таблица 3 (продолжение)

τ	A_g			A_u		E_g			E_u			
	993	2925	1423,3	2894	1379	2963	1460	1156,1	2994	1486	820,82	
	$S^{\circ}_{iv}(τ)$	$S^{\circ}_{iv}(τ)$	$S^{\circ}_{iv}(τ)$	$S^{\circ}_{iv}(τ)$	$S^{\circ}_{iv}(τ)$	$S^{\circ}_{iv}(τ)$	$•_{iv}(τ)$	$S^{\circ}_{iv}(τ)$	$S^{\circ}_{iv}(τ)$	$S^{\circ}_{iv}(τ)$	$S^{\circ}_{iv}(τ)$	$S^{\circ}_{iv}(τ)$
k^*_C	0,05764	0,00027	0,00008	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,05799
k^*	0,00025	0,01202	0,00000	0,01186	0,00000	0,01200	0,00001	0,00011	0,01154	0,00001	0,00001	0,07149
k^*_α	0,00662	0,00102	0,02100	0,00050	0,02194	0,00009	0,00884	0,00022	0,00009	0,00851	0,00268	0,09194
k^*_β	0,00631	0,00098	0,02002	0,00048	0,02173	0,00007	0,00001	0,02460	0,00010	0,00012	0,05984	0,21900
H^*	0,00004	—0,00002	0,00000	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,00002
h^*	—0,00000	—0,00013	0,00000	—0,00012	0,00000	0,00006	0,00000	0,00000	0,00006	0,00000	0,00000	—0,00013
a^*	0,00020	—0,00101	0,00007	—0,00070	0,00002	—0,00056	0,00007	—0,00045	0,00006	—0,00006	0,00030	—0,00390
A^*	—0,01152	—0,00031	—0,00002	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	—0,01185
l^*_α	—0,00533	—0,00082	—0,01778	—0,00040	—0,01836	0,00013	0,00356	0,00006	0,00004	0,00342	0,00108	—0,02611
l^*_β	0,00533	—0,00082	—0,01778	—0,00040	—0,01836	0,00013	0,00000	0,01039	0,00004	0,00005	0,02527	0,02907
$l^*_{\alpha\beta}$	0,00235	0,00036	0,00747	0,00018	0,00810	—0,00001	0,00005	—0,00042	0,00002	0,00019	0,00230	0,02272
$\overline{m}_\alpha$	0,00013	0,00002	0,00041	—0,00001	—0,00045	0,00000	0,00017	0.00000	—0,00000	—0,00017	—0,00005	0,00000
$\overline{m}_\beta$	—0,00133	—0,00021	—0,00422	0,00010	0,00458	—0,00001	—0,00000	—0,00519	0,00002	0,00003	0,01262	0,01386
$\overline{n}_{\alpha\beta}$	0,00104	0,00016	0,00331	—0,00008	—0,00359	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,00084
a_C	0,06461	0,00004	0,00004	нет	нет	»	»	»	»	»	»	0,06469
a	0,00213	0,01138	0,00001	0,01150	0,00000	0,01191	0,00003	0,00074	0,01137	0,00005	0,00162	0,07333
a_α	0,00948	0,00016	0,01413	0,00008	0,01678	0,00003	0,01259	0,00051	0,00003	0,01165	0,01199	0,11423
a_β						0,00001	0,00001	0,03059	0,00001	0,00007	0,10587	0,27312
a_{H^*}	0,00403	0,00021	0,00001	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	—0,00381
a_{A^*}	—0,02186	—0,00007	—0,00068	»	»	»	»	»	»	»	»	—0,02261
a_{a^*}	0,00068	—0,00021	0,00006	0,00015	0,00002	—0,00025	0,00006	—0,00144	—0,00014	—0,00046	0,00044	—0,00288
$a_{\alpha\beta}$	нет	нет	нет	нет	нет	0,00000	—0,00001	—0,00072	—0,00000	—0,00046	—0,01867	—0,03788
S°_{ir}	0,10208	0,02302	0,02613	0,02314	0,03241	0,02360	0,02533	0,05900	0,02324	0,02387	0,20324	0,92314

Таблица 4

Чувствительности основных частот колебаний молекулы этана

Частота	Тип колебаний										
	A_g			A_u		E_g			E_u		
	$\nu_{\alpha\beta}$	ν_q	$\nu_{\alpha\beta}$	ν_q	$\nu_{\alpha\beta}$	ν_q	ν_α	ν_β	ν_q	ν_α	ν_β
$\dot{\nu}_{k^*C}$	—3,2780	—0,206	—0,0248								
$\dot{\nu}_{k^*q}$	—0,0189	—11,9846	—0,0013	—11,8290	—0,0001	—11,9986	—0,0031	—0,0175	—12,0274	—0,0041	—0,0004
$\dot{\nu}_{k^*\alpha}$	—0,0699	—0,1437	—1,2231	—0,0700	—1,0536	—0,0123	—0,5613	—0,0047	—0,0129	—0,5784	—0,0123
$\dot{\nu}_{k^*\beta}$	—0,0699	—0,1437	—1,2231	—0,0700	—1,0536	—0,0100	—0,0005	—0,5631	—0,0147	—0,0088	—0,2887
$\dot{\nu}_{H^*}$	—1,2205	—7,7119	—0,0280								
$\dot{\nu}_{h^*}$	—0,0379	—23,9693	—0,0026	—23,6579	—0,0002	—11,9986	—0,0031	0,0175	12,0274	0,0041	0,0004
$\dot{\nu}_{a^*}$	0,0728	—2,6246	0,0802	—1,819	0,0204	—1,4590	0,0809	—0,1802	—1,6301	—0,0815	—0,0258
$\dot{\nu}_{A^*}$	—2,3446	—0,8428	—0,8539								
$\dot{\nu}_{e^*\alpha}$	—0,1398	—0,2873	—2,4462	—0.1399	—2,1071	0,0123	0,5613	0,0047	0,0129	0,5784	0,0123
$\dot{\nu}_{e^*\beta}$	—0,1398	—0,2873	—2,4462	—0,1399	—2,1071	0,0030	0,0005	0,5631	0,0147	0,0088	0,2887
$\dot{\nu}_{e^*\alpha\beta}$	0,2795	0,5748	4,8924	0,2798	—4,2142	—0,0221	0,0326	—0,1034	0,0277	0,1426	—0,1192
$\dot{\nu}_{m^*\alpha}$	—0,0699	—0,1437	—1,2231	0,0700	—1,0536	—0,0123	—0,5613	—0,0047	0,0129	0,5784	0,0123
$\dot{\nu}_{m^*\beta}$	—0,0699	—0,1437	—1,2231	0,0700	1,0536	—0,0100	—0,0005	—0,5631	0,0147	0,0088	0,2887

Таблица 4 (продолжение)

Частота	Тип колебаний										
	A_g			A_u		E_g			E_u		
	$\nu_{\alpha\beta}$	ν_q	$\nu_{\alpha\beta}$	ν_q	$\nu_{\alpha\beta}$	ν_q	ν_α	ν_β	ν_q	ν_α	ν_β
$\nu_{n^*\alpha\beta}$	−0,2096	−0,4311	−3,6693	0,2099	3,1607						
$\nu_{\alpha_{11}}$	3,4190	0,0241	0,0122	1,4124	0,0000	1,3531	0,0014	0,0131	1,3464	0,0018	0,0006
$\nu_{\alpha_{22}}$	0,0198	1,4019	0,0006	0,0084	0,5544	0,0014	0,2638	0,0036	0,0014	0,2613	0,0182
$\nu_{\alpha_{33}}$	0,0729	0,0168	0,5992			0,0011	0,0002	0,4217	0,0016	0,0040	0,4268
$\nu_{\alpha_{12}}$	0,5197	−0,3676	0,0056	0,2172	−0,0108	−0,0866	0,0402	0,0166	−0,0883	−0,0420	−0,0188
$\nu_{\alpha_{13}}$	−0,9983	−0,0402	0,1708			0,0779	0,0017	0,1486	0,0942	0,0058	0,0316
$\nu_{\alpha_{23}}$	−0,0759	0,3070	−0,0393			0,0025	0,0153	−0,0774	0,0031	0,0644	−0,1763

и (табл. 8) полных, термодинамических функций. Так, из табл. 5 очевидно, что доли колебательных термодинамических функций: энергии E_v^0, теплосодержания H_v^0, теплоемкости C_{pv}^0, энтропии S_v^0 и свободной энергии F_v^0, обусловленные всеми видами взаимодействий различных валентных связей и углов, а также деформациями самих углов, составляют 38, 45, 82, 25, 80, 26, 71, 02 и 53, 44% от их полных значений, соответственно. По мере усложнения молекулы одновременно с ростом числа валентных связей пропорционально возрастает число углов, образуемых связями, и число различных взаимодействий. Поэтому нет оснований предполагать, что в других молекулах нормальных предельных углеводородов C_nH_{2n+2} роль взаимодействий в образовании термодинамических функций будет меньше. Отсюда вытекает, что принцип аддитивности в обычном понимании не имеет места даже для молекул предельных углеводородов. Тот факт, однако, что до сих пор говорят о справедливости принципа аддитивности энергий, для молекул предельных углеводородов C_nH_{2n+2}, указывает лишь на пропорциональность между ростом долей энергии валентных связей и долей их взаимодействий по мере увеличения числа атомов в молекуле; но отсюда еще не следует, что энергия молекул образована только из энергий невзаимодействующих связей; поэтому найденные на основе принципа аддитивности величины энергии отдельных валентных свя-

зей, по крайней мере, являются лишь грубым завышенным приближением, а в некоторых случаях просто неправильны. Из табл. 5 видно, что нулевые колебательные энергии связей С — С и С — Н составляют 1764 и 4328 кал/моль, между тем как в литературе [9] неправильно приводятся значения 3910 и 6840 кал/моль соответственно, что превышает истинные величины

Таблица 5

Распределение колебательных термодинамических функций этана по отдельным видам взаимодействия связей и углов

Вид взаимодействия	E°_{v} кал/моль	H°_{v} кал/моль	C°_{pv} кал/моль	S°_{v} кал/моль	F°_{v} кал/моль
k^*_C [C—C′; C—C′]	1764,9558	27,91980	0,44780	0,12268	—8,65646
$k^*_{q_H}$ [C—H^i; C—H^i]	4327,5149	0,175120	0,01493	0,02414	—7,03203
$k^*_\alpha = k^*_{HCH}$ [H^{i}Ĉ—H^k; H^i—Ĉ—H^k]*	1960,8862	5,7848	0,11406	0,03457	—4,28238
$k^*_\beta = k^*_{CCH}$ [C—C′—H^i; C—Ĉ′—^{i}]*	1211,2612	18,13127	0,27543	0,08223	—6,15677
H^*[C—C; C—H]	—3,37887	—0,15200	—0,00244	—0,00063	0,03677
h^*[C—H^i; C—H^k]	0 10039	—0,00000	—0,00000	—0,00002	0,00008
a^*[C—H^k; H^k—Ĉ—H^i]	—57,9662	—0,02685	—0,00057	—0,00038	0.08944
A^*[C—C′; C—C′—H^i]	—106,7512	—1,3073	—0,02123	—0,00574	0,40484

* Сюда включаются все виды взаимодействий углов, в том числе углов различных метильных групп

Таблица 6

Сравнение долей колебательных термодинамических функций, приходящихся на валентные связи и их взаимодействия

Термодинамические функции	C_2H_2 в кал/моль или в кал/моль град.	C_2H_2 в %	C_2H_6 в кал/моль, в кал/моль град.	C_2H_6 в %	
$E^{0\prime}_{v}$	12458,1373	77,28	27730,0460	61,55	100%
$E^{0}_{v,\text{вз}}$	3662,7270	22,72	17325,6249	38,45	
H^{0}_{v}	0,4768	0,15	28,97045	17,75	100%
$H^{0}_{v,\text{вз}}$	319,2460	99,85	134 2295	82,25	
$C^{0\prime}_{pv}$	0,01538	0,43	0,5374	19,74	100%
$C^{0}_{pv,\text{вз}}$	3,56628	99,57	2,1846	86,26	
S^{0}_{v}	0,02542	1,76	0,2675	28,98	100%
$S^{0}_{v,\text{вз}}$	1,41903	98,24	0,6556	71,02	
$F^{0\prime}_{v}$	—7,09852	6,81	—50,8486	46,56	100%
$F^{0}_{v,\text{вз}}$	—97,12726	93,19	—58,3747	53,44	

Обозначения. $E^{0\prime}_{v}$, $H^{0\prime}_{v}$, $C^{0\prime}_{pv}$, $S^{0\prime}_{v}$, $F^{0\prime}_{v}$ — значения колебательных термодинамических функций без учета взаимовлияния валентных связей, т. е. их аддитивные значения; $E^{0}_{v,\text{вз}}$, $H^{0}_{v,\text{вз}}$, $C^{0}_{pv,\text{вз}}$, $S^{0}_{v,\text{вз}}$, $F^{0}_{v,\text{вз}}$ — их доли, обусловленные взаимодействием валентных связей, включая взаимодействия углов или, что то же, взаимодействия несвязанных атомов.

почти в два раза. Не удивительно, что такие завышенные величины были в явном противоречии с теорией Дебая, в то время как наши значения находятся в весьма приличном соответствии с указанной теорией.

Как следует из табл. 1 и 2, при низких комнатных температурах доля колебаний энергии $E_{iv}^0(T)$, зависящая от температуры, составляет действительно очень малую часть, поэтому полная колебательная энергия практически равна нулевой колебательной энергии E_{0v}^0; однако с повышением температуры роль энергии $E_v^0(T)$ быстро растет, и не учитывать ее нельзя.

Энергией $E_v^0(T)$, как видно из (1) и (2), определяется колебательная часть теплосодержания H_v^0. Зная приведенную к стандартным условиям величину опытной теплоемкости этана $C_p^0 = 12{,}446$ кал/моль и ее колебательную часть $C_{pv}^0 = 2{,}722$ (табл. 2), нетрудно вычислить частоту крутильного колебания групп CH_3 вокруг связи C—C, которая по нашим расчетам оказалась равной $\nu_{кр} = 243$ см$^{-1}$, вместо найденной в [12] из тех же соображений значения 275 см$^{-1}$.

Выше мы видели, что в обычном понимании принцип аддитивности теряет силу. Однако разумно предположить, что в ряде нормальных предельных углеводородов C_nH_{2n+2} каждая из долей термодинамических функций, приходящаяся на валентные связи, углы между ними и на важнейшие их взаимодействия, практически мало изменяется с увеличением числа n, m атомов водорода. Только переход $CH_4 \to C_2H_6 \to C_3H_8$ до бутана может оказывать существенное искажение долей термодинамических функций отдельных видов взаимовлияния и то, как мы увидим сейчас, не всегда.

Так, при заданной температуре колебательные энергии E_{0v}^0, $E_{0v+кр}^0$, E_v^0 любого нормального алкана можно определить с достаточной точностью, если известны их доли для важнейших взаимодействий этана (табл. 1, 5).

В самом деле, из опыта известно, что в среднем частота колебаний угла C — C — C составляет 373 см$^{-1}$; принимая во внимание эту частоту, вычисленную выше частоту крутильных колебаний, и данные табл. 5, можно показать, что каждая из групп CH_2 увеличивает нулевую колебательную энергию, колебательную энергию $E_{0v+кр}^0$ и полную колебательную энергию E_v^0 газообразных нормальных алканов на 16,871, 17,219 и 17,848 кал/моль, соответственно. Таким образом, энергию E_{0v}^0, $E_{0v+кр}^0$ и E_v^0 любого газообразного нормального алкана при $T = 298{,}16°$ К можно найти по формулам

$$E_{0v}^0 = [44{,}892 + (n-2)\ 16{,}871]\,\frac{ккал}{моль}, \tag{11}$$

$$E_{0v+кр}^0 = [45{,}24 + (n-2)\ 17{,}219]\,\frac{ккал}{моль}, \tag{12}$$

$$E_v^0 = [45{,}72 + (n-2)\ 17{,}848]\,\frac{ккал}{моль}, \tag{13}$$

где n — число углеродных атомов в молекуле алкана. Вычисленные по (11)—(13) величины E_{0v}^0, $E_{0v+кр}^0$, E_v^0 для нормальных алканов приведены в табл. 7; данные табл. 7 находятся в хорошем согласии с опытом. Нет сомнений, что колебательная энергия нормальных алканов при других температурах определяется аналогичными формулами с иными численными коэффициентами. Можно утверждать, что при фиксированной температуре T такого же вида формулами могут быть выражены остальные термодинамические функции алканов C_nH_{2n+2}.

Таблица 7

Колебательные энергии нормальных углеводородов C_nH_{2n+2} (в ккал/моль при $T = 298,16$ °К)

C_nH_{2n+2}	C_1H_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$	$C_{11}H_{24}$	$C_{12}H_{26}$
E°_{ov}	26,60	44.90	61,77	78,64	95,51	112,38	129,26	146,13	163,00	179,87	196,74	213,62
$E^\circ_{ov+кр}$	26,60	45,24	62,46	79,68	96,90	114,12	131,34	148,56	165,77	182,99	200,21	217,43
E°_v	27,87	45,72	63,57	81,42	99,26	117,11	134,96	152,81	170,66	188,50	206,35	224,20
C_nH_{2n+2}	$C_{13}H_{28}$	$C_{14}H_{30}$	$C_{15}H_{32}$	$C_{16}H_{34}$	$C_{17}H_{36}$	$C_{18}H_{38}$	$C_{19}H_{40}$	$C_{20}H_{42}$				
E°_{ov}	230,49	247,36	264,23	281,10	297,97	314,84	331,72	348,59	348,59	—	—	—
$E^\circ_{ov+кр}$	234,65	251,87	269,09	286,30	303,52	321,74	337,96	355,18				
E_{ov}	242,05	259,90	277,74	295,59	313,44	331,29	349,14	366,99				

Обозначения: E°_{ov} — колебательная энергия молекулы без учета крутильных колебаний, $E^\circ_{ov+кр}$ — то же с учетом крутильных колебаний, E°_v — полная колебательная энергия при $T = 298,16$ К.

Далее разумно высказать нечто вроде принципа соответствия между распределением колебательной энергии E_v^0 по всем видам взаимодействия в молекуле, с одной стороны, и распределением по тем же взаимодействиям, например, энергии образования алканов E^0 из элементов С и Н или теплоты сгорания W^0, или «электронной» энергии образования E_e^0 газообразных алканов, с другой стороны; точнее говоря, допустим, что, например, энергия образования алкана E° распределяется по различным видам взаимодействия в молекуле в таком же отношении, в каком распределяется по этим взаимодействиям полная колебательная энергия E_v^0.

Конечно, при высоких температурах заметную, но не столь существенную роль в общей энергии образования углеводорода будет играть ее вращательно-поступательная доля, но при $T = 298,16°$ К ее можно и не учитывать. В энергии же сгорания алкана, в первом приближении, изменения вращательно-поступательной и колебательной энергии почти компенсируют друг друга [9]. Итак, распределяя энергию сгорания $W^0 = 372,8$

Таблица 8

Распределение теплоты сгорания W° электронной энергии E_e° и энергии образования E° из атомов С и Н этана по различным взаимодействиям при $T = 298,16°$К в стандартном состоянии

Вид взаимодействия	$W^\circ(\tau)\frac{кал}{моль}$	$E^\circ(\tau)\frac{кал}{моль}$	$E_e^\circ(\tau)\frac{кал}{моль}$
С—С (K_C^*)	14603,5973	22681,0260	24228,3452
С—Н (K_q^*)	35806,7238	55611,8567	59405,7458
Н—С—Н(α)	16219,8001	25191,1649	26909,7280
С—С—Н(β)	10022,2174	15565 6244	16627,5248
С—С с С—Н (H^*)	—27,9574	—43,4210	—46,3833
С—H_i с С—Н (h^*)	0,8306	1,2901	1,3781
С—H_i с H_i—Ĉ—H_j (a^*) . . .	—479,6244	—744,9104	—794,7288
С—С с С—Ĉ—H_j (A^*)	—883,2808	—1371,8340	—1465,4218
Σ	372,8 кал/моль	579 кал/моль	618,5 кал/моль

Обозначения. Σ обозначает W°, или E° или E_e°.

ккал/моль, энергию образования из элементов С и Н $E^\circ = 579$ ккал/моль и электронную энергию образования E_e^0 [9] этана при $T = 298,16°$ К по связям, углам и их взаимодействиям в отношении чисел, внесенных во второй столбец табл. 5, нетрудно получить доли соответствующих энергий на каждое из взаимодействий в молекуле этана (табл. 8). Данные табл. 8, конечно, приближенны, однако описывают картину распределения каждой из величин W^0, E^0, E_e^0 по различным видам взаимодействия в этане вполне правдоподобно. Из третьего столбца табл. 8 следует, что энергия связей С — С — и С — Н в действительности порядка 23 и 56 ккал/моль, соответственно, или близка к этим числам, т. е. почти в 3 и 1,7 раза меньше, чем принято в литературе (2,3). Электронная же энергия связей С—С и С—Н в этане, как видно из табл. 8, составляет 24 и 59 кал/моль, т. е. примерно в 2,6 и 1,6 раза, соответственно, меньше, чем полученные по принципу аддитивности значения 64,15 и 94,04 ккал/моль [2]. Следовательно, величины энергий связей, найденные на основе принципа аддитивности [2, 3, 6], сильно отличаются от их истинных значений; иначе говоря, уже сейчас можно утверждать, что при вычислении энергий связей нельзя исходить из общеизвестного принципа аддитивности энергий.

В заключение отметим, что, как и в случае колебательной энергии, теплоту сгорания W°, энергию образования E^0 и электронную энергию E_e^0 нормальных алканов в газообразной фазе при $T = 298{,}16^\circ$ K и стандартном состоянии можно определять по формулам:

$$W^0 = [372{,}8 + 157{,}44028\,(n - 2)] \text{ ккал/моль}, \quad (14)$$

$$E^0 = [575{,}8 + 234\,[n - 2)] \text{ ккал/моль}, \quad (15)$$

$$E_e^0 = [616{,}6 + 248{,}6\ (n - 2)] \text{ ккал/моль}, \quad (16)$$

где n — число атомов углерода в молекуле, в весьма хорошем соответствии с опытом. Достаточно сказать, что даже для метана формула (14) дает ошибку лишь 0,46%, для остальных углеводородов (14) дает значения, практически точно совпадающие с опытом; формулы (15) (16) для метана, этана и пропана дают E° с точностью 1,95, 0,55 и 0,22% E°_e — 1,34, 0,31 и 0,06%, соответственно; ошибки для других алканов практически равны нулю.

Выводы

1. Произведено разложение термодинамических функций этана по параметрам молекул (коэффициентам влияния k^*ij и кинематическим коэффициентам a^*ij).

2. Разложения термодинамических функций предложены в качестве приближенной количественной характеристики различных взаимодействий внутри молекулы.

3. Показано, что в обычной и широко распространенной формулировке принцип аддитивности энергии не имеет места и находится в явном противоречии с теорией строения молекул А. М. Бутлерова.

4. Показано, что найденные на основе принципа аддитивности величины энергии отдельных валентных связей являются лишь грубыми завышенными приближениями, а в некоторых случаях просто неправильны.

5. Повидимому, для других термодинамических функций роль взаимодействий также велика.

6. Вычислена частота крутильных колебаний метильных групп CH_3 в этане, которая оказалась равной 243 см$^{-1}$.

7. Предложено обобщение принципа аддитивности с учетом различных важнейших взаимодействий.

8. Предложены формулы для энергии образования паров н-алканов из элементов E°, электронной энергии E_e^0 и энергии сгорания при $T = 218{,}16^\circ$ K в весьма хорошем соответствии с опытом.

Поступила
18.III.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов», вып. 1, 1945, вып. 2, 1947 и вып. 3, 1951.
2. П. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
3. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Изв. АН СССР, сер. хим., 2, 153, 1946.
4. А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии, Изд-во АН СССР, 1951, стр. 72, 1951.
5. В. М. Татевский, ДАН СССР, 74 287, 1950, 75, 819, 1950.
6. В. М. Татевский, Журн. физ. химии, 25. 241, 1950.
7. П. Г. Маслов и С. А. Антипина, ЖЭТФ, 22, 705, 1952.
8. П. Г. Маслов, ЖЭТФ, 22, 35, 1952.
9. А. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, В. И. Степанов, Колебания молекул, т. 2, 1949, 293, ГИТТ.
10. П. Г. Маслов, ДАН, 84, 993, 1952.
11. П. Г. Маслов, ЖЭТФ, 22, 276, 1952.
12. G. B. Kistiakowsky, J. R. Lachera F. Stitt, Journ. Chem. Phys., 7, 289, 1939.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА КИНЕТИКУ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Н. В. Николаева, А. Н. Фрумкин и З. А. Иофа

В ряде работ А. Н. Фрумкина и сотрудников [1] была исследована зависимость от потенциала пограничного натяжения и емкости двойного слоя на границе ртуть/раствор в растворах неорганических электролитов и в растворах с добавками адсорбирующихся веществ, а также в присутствии нерастворимых поверхностно-активных соединений. Было показано, что в определенной области потенциалов на поверхности ртути существуют устойчивые адсорбционные слои органических веществ. Наличие в поверхностном слое адсорбированных капиллярно-активных соединений существенно изменяет кинетику различных процессов, происходящих на этих поверхностях раздела. В работах Н. А. Изгарышева [2], М. А. Лошкарева [3], А. Т. Ваграмяна [4] и других [5] было изучено действие органических добавок на электродные процессы преимущественно для случая разряда металлических ионов. М. А. Лошкареву [6] экспериментально удалось установить непосредственную зависимость между увеличением перенапряжения при выделении металлов под влиянием добавок и адсорбцией последних на поверхности электрода.

Число работ, посвященных изучению влияния органических веществ на перенапряжение водорода не очень велико и экспериментальные данные противоречивы. Пеш [7] исследовал влияние алкалоидов хинолинового ряда (хинин, хинидин, цинхонин, цинхонидин) на разряд иона водорода на ртутном капельном электроде, которые уменьшали перенапряжение больше чем на 0,25 V. Алкалоиды изохинолинового ряда (кодеин, морфин, наркотин, гидрастин) повышают по данным Пеша перенапряжение. Герасименко и Слендик [8] установили, что хинин понижает перенапряжение водорода в 0,1 N HCl. Кноблох [9], нашел, что перенапряжение водорода значительно уменьшается, если в электролит ввести амидопиридиновую, никотиновую кислоты, анилин и др. Однако вещества основного характера могут изменять течение реакции выделения водорода, участвуя в ней в качестве переносчиков протонов.

В большинстве ранее опубликованных работ не было проявлено достаточно заботы о чистоте поверхности катода, раствора и добавляемых поверхностно-активных веществ, что могло привести к получению неверных результатов. Этим можно объяснить зависимость величины увеличения перенапряжения водорода от концентрации поверхностно-активных органических веществ, полученную Глесстоном [10] при изучении влияния бутилового и амилового спирта и масляной кислоты на перенапряжение водорода на свинце: при малых концентрациях поверхностно-активных веществ перенапряжение возрастало, достигало максимума и при дальнейшем росте концентрации добавки уменьшалось, иногда достигая первоначальной величины. Понижение перенапряжения водорода на ртутном электроде, наблюденное А. Н. Колычевым [11] при добавке фенола и изоамилового спирта к раствору 1 N H_2SO_4, повидимому, также связано с загрязнениями. Вероятно, недостаточно чистыми условиями опыта объясняется и небольшой наклон (90 mV) полулогарифмической кривой в присутствии добавок (маннита, мочевины, глицерина, ацетона, сахара), полученный в работе Р. Фишер и Т. Коваль [12].

Впервые одновременное измерение перенапряжения водорода в присутствии поверхностно-активных ионов и их адсорбции было произведено в работе З. А. Иофа, Б. Н. Кабанова, Е. М. Кучинского и Ф. Чистякова [13]. Авторы установили, что изменение величины перенапряжения водорода в присутствии поверхностно-активных ионов происходит в области потенциалов их адсорбции. В работе было изучено влияние поверхностно-активных неорганических анионов и соли тетрабутиламмония на выделение водорода на ртутном электроде. Л. Б. Ванюкова и Б. Н. Кабанов [14] исследовали влияние предельных спиртов, эфиров, аминокислот, солей четырехзамещенно-

го аммония и др. на выделение водорода на свинцовом электроде и обнаружили повышение перенапряжения. Для частного случая, когда замедленной стадией разряда является молизация, Л. И. Антропов [15] дал разбор механизма влияния различных добавок и вывел приближенные уравнения, дающие зависимость η от концентрации добавок при стационарном и нестационарном электролизе.

Миш и Бернштейн [16] нашли, что незначительные количества мочевины и сернистого бензила повышают перенапряжение водорода на платине и меди.

Целью настоящей работы было исследование влияния поверхностно-активных органических веществ на кинетику разряда иона водорода на ртутном электроде.

Методика измерений

Измерения перенапряжения производились в приборе Б. Н. Кабанова и З. А. Иофа несколько измененной конструкции, который изображен на рис. 1. До начала измерений раствор, находящийся в боковом сосудике A, освобождался от кислорода воздуха длительным продуванием водорода

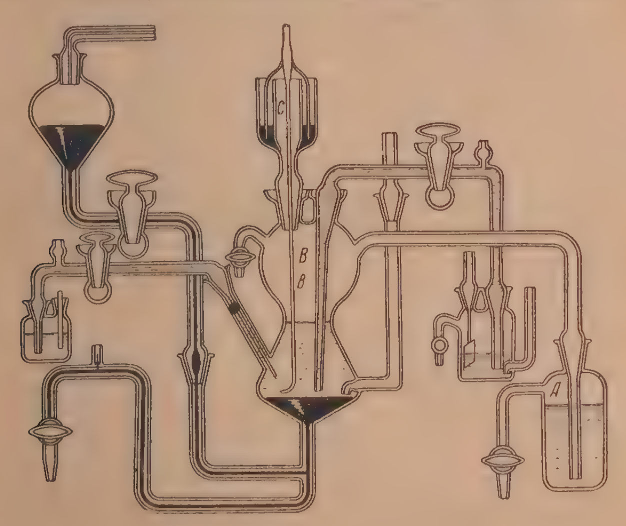


Рис. 1. Прибор

(4—6 час.). Затем раствор перекачивался давлением водорода в катодную часть ячейки B и очищался посредством длительной (12—18 час.) катодной поляризации ртутного электрода при плотности тока $i = 2 \cdot 10^{-4}$ А/см². За час до начала измерений ртуть, служащая катодом, обновлялась. Для нанесения пленок нерастворимых органических веществ на поверхность ртути служила палочка b, помещаемая в прибор на ртутном затворе над раствором кислоты. Кристаллик органического вещества приплавлялся к кончику палочки. После снятия кривой перенапряжения для чистой кислоты, проводимого каждый раз для проверки чистоты поверхности ртути, производилось натирание поверхности ртути приплавленным кристалликом органического вещества при потенциале, близком к потенциалу нулевого заряда ртути в данном растворе. Электродом сравнения служил водородный электрод в том же растворе кислоты. Все измерения производились при температуре $25 \pm 0{,}2^\circ$ С.

Доказательство наличия на поверхности электрода адсорбционных слоев и исследование их свойств производились при помощи снятия электрокапиллярных кривых и измерения дифференциальной емкости ртут-

ного электрода в зависимости от потенциала для чистых растворов и для растворов с добавками поверхностно-активных веществ. Измерение электрокапиллярных кривых производилось обычным методом при помощи капиллярного электрометра Гуи. Адсорбция поверхностно-активных веществ вычислялась по формуле Гиббса. Так как активности растворенных органических веществ нам были неизвестны, то при расчете адсорбированных количеств использовалось упрощенное уравнение Гиббса в следующей форме:

$$RT \cdot \Gamma_{c_1, c_2} = -\frac{c_1 + c_2}{2}\left(\frac{\Delta\sigma_1 - \Delta\sigma_2}{c_1 - c_2}\right)_{\varphi},$$

где $\Delta\sigma_1$ и $\Delta\sigma_2$ — значения понижения поверхностного натяжения, соответствующие концентрациям c_1 и c_2 при потенциале φ. Γ_{c_1, c_2} означает количество адсорбированного вещества на 1 см^2 в интервале концентрации $c_1 - c_2$. Для расчета адсорбции электрокапиллярные кривые снимались в растворах поверхностно-активных добавок таких концентраций, чтобы вычисленные значения адсорбции соответствовали концентрации в растворе, с которым производились поляризационные измерения.

Измерения емкости в растворах с добавками растворимых спиртов и кислот производились переменным током с частотой 1000 Hz [17]* на электроде, имеющем форму капли, которая выдавливалась через капилляр. При измерениях емкости в присутствии пленок нерастворимых поверхностно-активных веществ катодом служила ртуть, налитая в чашечку. Вспомогательным электродом для поляризации переменным током при измерении емкости служила платиновая сетка, расположенная параллельно ртутному электроду и находящаяся от него на расстоянии 3 мм. Поляризация постоянным током осуществлялась через этот электрод. Метод измерения сводился к определению емкостной и омической составляющей проводимости электрода в схеме обычного моста. Электродом сравнения при снятии электрокапиллярных кривых и кривых емкости в растворах соляной кислоты служил нормальный каломельный электрод, в растворах серной кислоты — нормальный сульфатный электрод. Все значения потенциалов были пересчитаны по водородному электроду в том же растворе кислоты, в которой производились измерения. Измерения производились при температуре 25±1° С.

В качестве поверхностно-активных веществ были выбраны спирты и кислоты предельного ряда с неразветвленной цепью: нерастворимые — цетиловый спирт, пальмитиновая и миристиновая кислоты, и растворимые — капроновая кислота, бутиловый, амиловый, гексиловый и гептиловый спирты. Выбор этого класса органических соединений определялся тем, что они просты по своему строению и устойчивы по отношению к катодному восстановлению. Измерения перенапряжения производились в концентрированных растворах кислот. Концентрации кислот были выбраны таким образом, чтобы потенциал десорбции органического вещества соответствовал доступным измерению значениям плотностей тока при катодном выделении водорода. В более разбавленных растворах кислот потенциалы выделения водорода на ртутном электроде при практически применимых значениях плотностей тока лежат отрицательнее потенциалов, при которых применявшиеся нами вещества могут адсорбироваться на поверхности ртути. Все реактивы подвергались тщательной очистке. Соляная и серная кислоты дважды перегонялись под вакуумом, бромистоводородная кислота перегонялась в токе водорода. 12 *N* соляная кислота получалась поглощением водой хлористого водорода, полученного действием перегнанной серной кислоты на дважды перекристаллизованный

---

* Измерения были произведены на установке В. И. Мелик-Гайказяна, собранной в Институте физической химии Академии Наук СССР.

и прокаленный хлористый калий. Жидкие спирты и кислоты предельного ряда перегонялись в специальной колонке со стеклянной насадкой. Цетиловый спирт, пальмитиновая и миристиновая кислоты 2—3 раза перекристаллизовывались из дважды перегнанного этилового спирта и сушились в вакуум-эксикаторе. Ртуть подвергалась тщательной химической очистке, а затем перегонялась под уменьшенным давлением.

Результаты измерений

При исследовании выделения водорода в присутствии пленок цетилового спирта были получены следующие результаты: при низких плотностях тока кривая перенапряжения в 6 N HCl в присутствии пленки цетилового спирта (рис. 2) лежит на 130 mV выше кривой для чистой кислоты

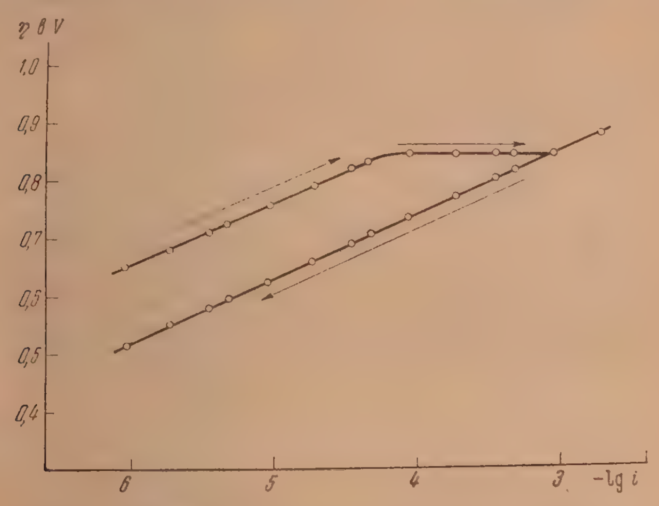


Рис. 2. Кривые η — lg i : 1 — 6N HCl, 2—6N HCl + + цетиловый спирт

и параллельна ей. При потенциале 0,85 V пленка цетилового спирта начинает сходить с поверхности ртути, и потенциал с увеличением плотности тока не изменяется до тех пор, пока поверхность электрода полностью не освободится от пленки. Десорбция цетилового спирта происходит во времени, и потенциал удаления пленки устанавливается через 3—10 мин. После полного очищения поверхности электрода от пленки дальнейшее увеличение силы тока приводит к кривой перенапряжения, которая совпадает с кривой для чистой кислоты. При обратном ходе поляризации, т. е. при снятии поляризационной кривой от больших плотностей тока к малым, вся кривая совпадает с кривой для чистой кислоты. Очевидно, кристаллики, в которые собирается пленка цетилового спирта при ее десорбции, самопроизвольно вновь не растекаются на отрицательно заряженной поверхности ртути при значениях потенциалов, соответствующих термодинамической устойчивости пленки.

Для выяснения влияния анионов на эффект увеличения перенапряжения водорода в присутствии цетилового спирта были произведены измерения в растворах бромистоводородной и серной кислот. При потенциалах, близких к потенциалу нулевого заряда ртути в соответствующих растворах кислот, увеличение перенапряжения в растворе бромистоводородной кислоты в присутствии пленки цетилового спирта больше, чем в 6 N HCl. Так, например, при плотности тока 10^{-5} A/cm^2 в 6 N растворе

HCl перенапряжение увеличивается на 130 mV, в 4 N растворе HBr на 200 mV (рис. 3), в 9 N растворе HBr — на 190 mV. Однако при малых плотностях тока увеличение перенапряжения в присутствии пленки цетилового спирта в растворах HBr резко уменьшается, и при плотности тока

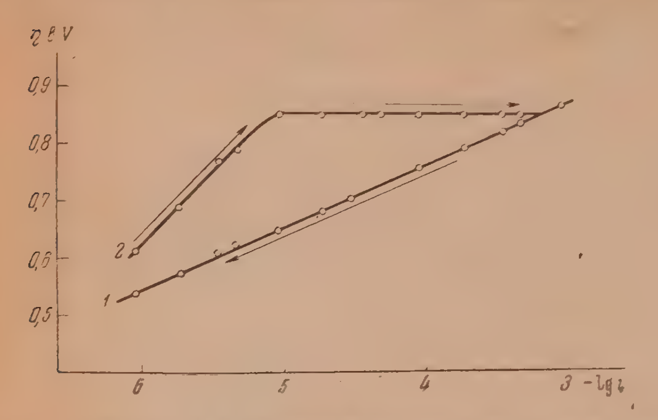


Рис. 3. Кривые $\eta - \lg i$: 1 — 4N HBr, 2—4N HBr + цетиловый спирт

10^{-6} A/см² для 4 N HBr оно равно 65 mV, а в 9 N растворе HBr при той же плотности тока равно 50 mV. Такое резкое уменьшение эффекта действия адсорбированной пленки на перенапряжение может быть объяснено тем, что при малых плотностях тока в растворах кислот данных концентраций происходит адсорбция Br′-иона, нарушающего строение адсорбированного слоя цетилового спирта.

Для подтверждения этого взгляда были сняты кривые перенапряжения в присутствии пленки цетилового спирта в 2 N растворе HBr, в котором

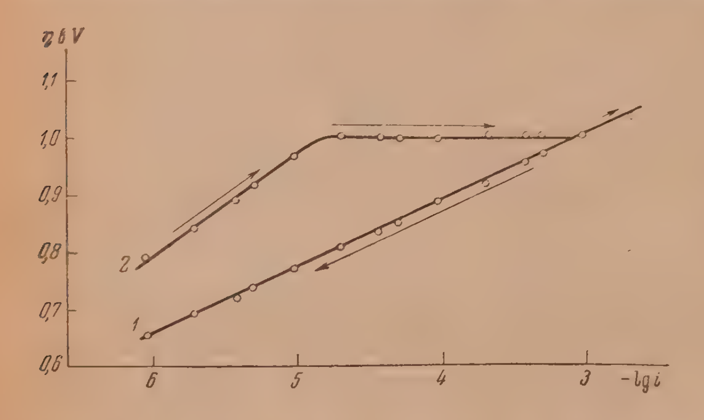


Рис. 4. Кривые $\eta - \lg i$: 1 — 10N H_2SO_4, 2 — 10N H_2SO_4 + цетиловый спирт

адсорбция Br′-иона при интересующих нас значениях плотности тока и перенапряжения по данным З. А. Иофа [18] отрицательна, и в 12 N растворе HCl, в котором по тем же данным адсорбция Cl′-иона положительна. Действительно, оказалось, что кривая перенапряжения в 2 N HBr в присутствии нанесенной на электрод пленки цетилового спирта расположена параллельно кривой для чистой кислоты. Десорбция цетилового спирта с поверхности электрода в этом растворе происходит при потенциале 0,78 V. В 12 N HCl мы наблюдаем, как и в случае 9 N и 4 N HBr, понижение эффекта действия цетилового спирта при малых плотностях тока, что, повидимому, связано с положительной адсорбцией Cl′-иона при соответствующих потенциалах. В 10 N (рис. 4), а также в 20 N H_2SO_4 наличие пленки цетилового спирта на поверхности ртути также приводит к повышению перенапряжения. Десорбция спирта в 10 N H_2SO_4 происхо-

дит при потенциале, равном 0,98 V. Катодный потенциал десорбции цетилового спирта может быть определен независимым путем из измерений емкости чистой поверхности ртути и поверхности, покрытой слоем цетилового спирта, в том же электролите. Такие измерения были выполнены для 10 N H_2SO_4; результаты их приведены на рис. 5. Потенциалы φ_r отнесены к обратимому водородному в том же растворе. Как видно, при потенциале $\varphi_r = -0{,}98$ V значения дифференциальной емкости в обоих случаях совпадают, что указывает на разрушение пленки цетилового спирта. В этом случае на катодной границе области адсорбции не наблюдается характерного пика дифференциальной емкости, как в случае растворимых спиртов, что связано с медленностью процессов образования и разрушения пленок соединений с длинной цепочкой, не поспевающих за изменением при поляризации переменным током [19].

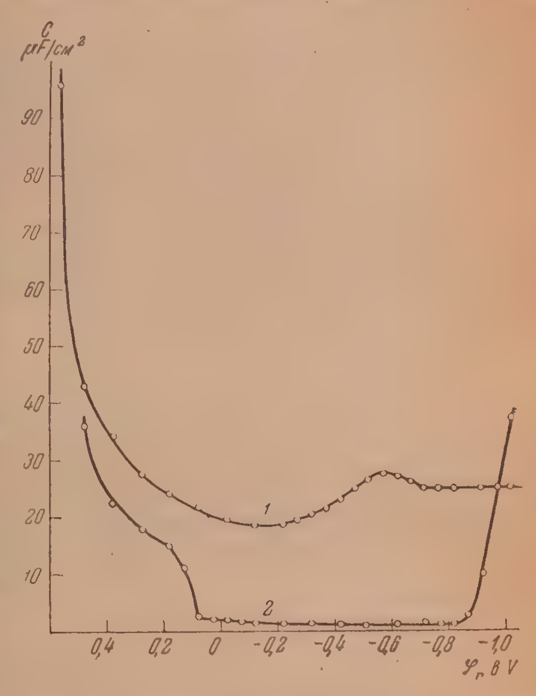


Рис. 5. Кривые $C - \varphi_r$: 1—10N H_2SO_4, 2 — 10 N H_2SO_4 + цетиловый спирт

Пленки пальмитиновой и миристиновой кислот (рис. 7 и 6) на поверхности ртути увеличивали перенапряжение водорода во всей области потенциалов их устойчивости. Эффект увеличения перенапряжения в присутствии пленок этих веществ на 50 mV меньше, чем в присутствии пленки цетилового спирта. Такое различие в действии пленок на торможение реакции разряда иона водорода аналогично различию их действия на скорость испарения воды и других поверхностно-активных веществ [20] и, вероятно, связано с различной проницаемостью этих пленок. В отличие от пленки цетилового спирта пленка миристиновой кислоты

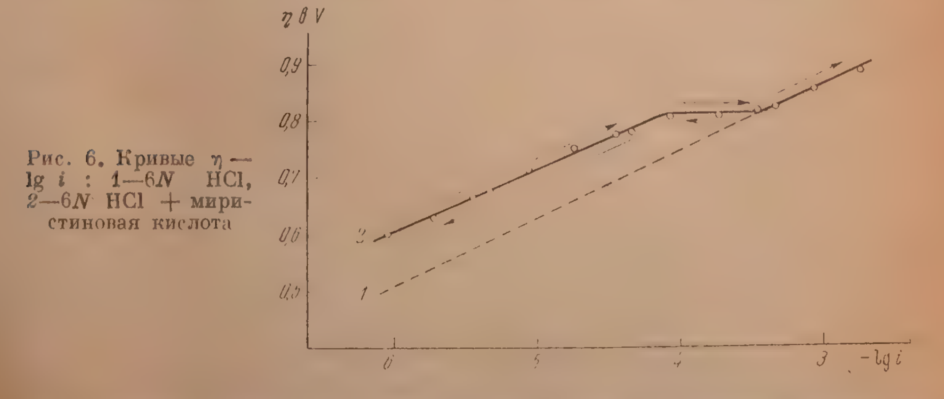


Рис. 6. Кривые η — $\lg i$: 1—6N HCl, 2—6N HCl + миристиновая кислота

десорбируется с поверхности электрода обратимо, и кривые перенапряжения прямого и обратного хода совпадают.

Пальмитиновая кислота занимает промежуточное положение. При быстром снятии кривой обратного хода не наблюдается восстановления пленки пальмитиновой кислоты на поверхности электрода. Однако при плотности тока, при которой производилось нанесение пленки пальмитиновый кислоты на поверхность электрода ($i = 2 \cdot 10^{-5}$ А/см²), потенциал возрастает довольно быстро и через час достигает величины перенапряжения, полученного при первоначальном натирании. Такая разница

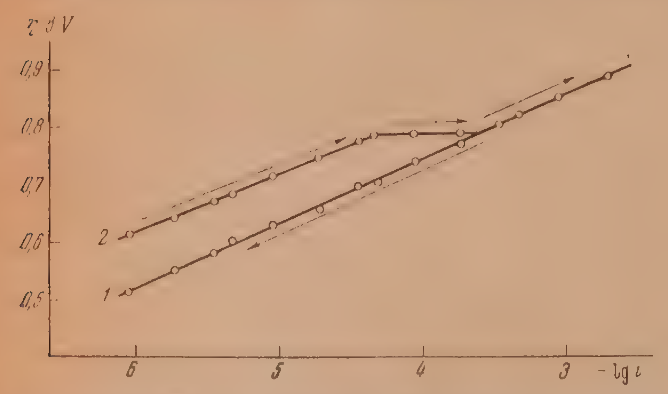


Рис. 7. Кривые η — lg*i* : 1 — 6*N* HCl, 2—6*N* HCl + + пальмитиновая кислота

в поведении пленок, вероятно, объясняется различной скоростью растекания кристалликов на поверхности электрода в зависимости от природы органического соединения.

При введении в раствор 2 *N* HCl, 4 *N* HCl и 2 *N* HBr растворимых спиртов и кислот предельного ряда (бутилового, амилового, гексилового, гептилового спиртов и капроновой кислоты) также наблюдается увеличение

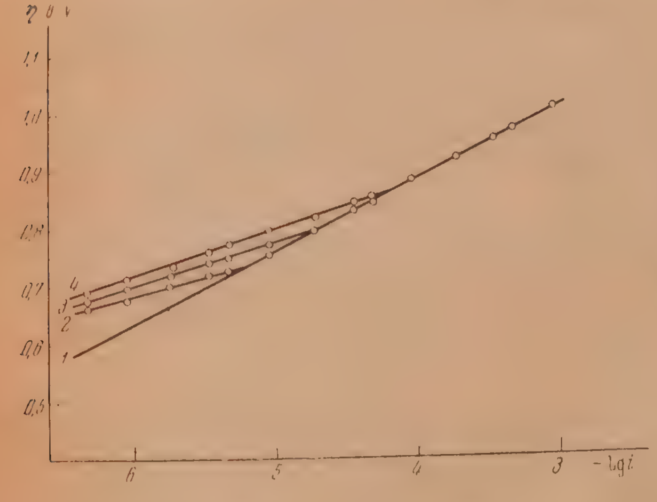


Рис. 8. Кривые η — lg*i* : 1 — 2*N* HCl, 2—2*N* HCl + 0,002*M* н-$C_6H_{13}OH$, 3—2*N* HCl + 0,005*M* н-$C_6H_{13}OH$, 4 — 2*N* HCl + 0,01*M* н-$C_6H_{13}OH$

перенапряжения в области потенциалов их адсорбции. На рис. 8 и 9 представлены некоторые результаты измерений с гексиловым спиртом и капроновой кислотой. С увеличением плотности тока повышение перенапряжения уменьшается и полностью исчезает при потенциале десорбции органического вещества с поверхности катода. Растворимые спирты и кислоты обратимо адсорбируются на поверхности электрода, и кривые прямого и обратного хода поляризации полностью совпадают. С увеличением концентрации органического вещества повышение перенапряжения возрастает, и область потенциалов их адсорбции расширяется. Например, при изме-

нении концентрации капроновой кислоты от $5 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ M повышение перенапряжения увеличивается с 30 до 100 mV при $i = 10^{-6}$ А/см²; потенциал десорбции, измеренный относительно обратимого водородного электрода в том же растворе кислоты, изменяется от —0,78 до—0,90 V.

Причиной повышения перенапряжения водорода является образование адсорбционного слоя капиллярно-активных органических веществ на поверхности катода. Наличие на поверхности электрода адсорбированных

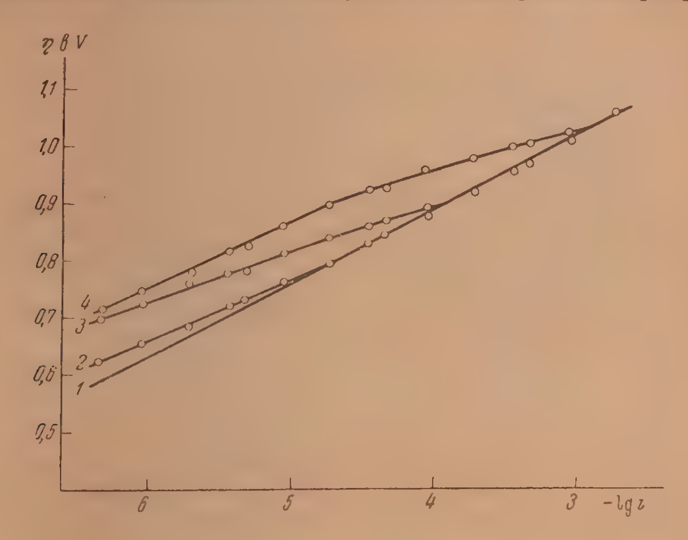


Рис. 9. Кривые η — lg$i$: *1*—2N HCl, *2*—2N HCl + 0,005M н-$C_6H_{11}COOH$, *3*—2N HCl + 0,02M н-$C_6H_{11}COOH$, *4*—2N HCl + насыщенный н-$C_6H_{11}COOH$

пленок было подтверждено измерениями электрокапиллярных кривых и измерениями емкости ртутного электрода с теми же добавками органических веществ, с которыми были произведены поляризационные измерения.

В той области потенциалов, где происходит адсорбция органических веществ на поверхности электрода, мы наблюдаем пониженное значение емкости, связанное с проникновением в двойной слой адсорбирующихся органических молекул и вытеснением молекул растворителя и ионов электролита. На границах этой области имеются два резко выраженных пика завышенных значений емкости, являющихся следствием изменения заряда поверхности при процессах адсорбции и десорбции. Потенциал катодного пика, соответствующий потенциалу, при котором происходит совпадение катодных ветвей электрокапиллярных кривых чистого раствора и с добавками поверхностно-активных веществ, является потенциалом десорбции органического вещества с поверхности катода.

Сопоставление результатов исследования перенапряжения водорода, поверхностного натяжения и емкости ртутного электрода в чистых растворах кислот и в присутствии н-гексилового спирта дано на рис. 10. Аналогичные данные были получены для н-амилового спирта и капроновой кислоты. Из этих опытов можно сделать следующие выводы:

1. Торможение разряда ионов водорода происходит только в области потенциалов, в которой на поверхности электрода имеется адсорбированный слой органических молекул.

2. Потенциал десорбции органических веществ, определенный на основании электрокапиллярных измерений и измерений емкости ртутного электрода, практически совпадает с потенциалом, при котором исчезает действие органических веществ.

Для случая растворов капроновой кислоты из электрокапиллярных измерений была определена зависимость адсорбированного количества Г от потенциала в области потенциалов, в которой при возрастании пере-

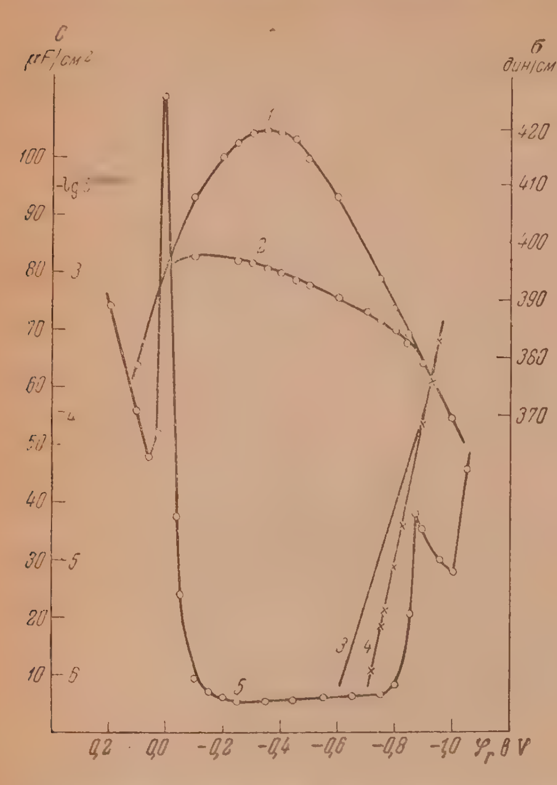


Рис. 10. *1* — Кривая $\sigma - \varphi_r$ для 2*N* HCl. *2* — кривая $\sigma - \varphi_2$ для 2*N* HCl + 0,01*M* н-$C_6H_{13}OH$, *3* — кривая φ_r—lg*i* для 2*N* HCl, *4*—кривая φ_r—lg*i* для 2*N* HCl + 0,01*M* н-$C_6H_{13}OH$, *5* — кривая C — φ_r для 2*N* HCl+0,01*M* н-$C_6H_{13}OH$

напряжения происходит десорбция органической кислоты. Полученная для средней концентрации $c = 0{,}02$ *M* в 2 *N* HCl зависимость приведена на рис. 11, *А*. На рис. 11, *Б* дана зависимость повышения пере-

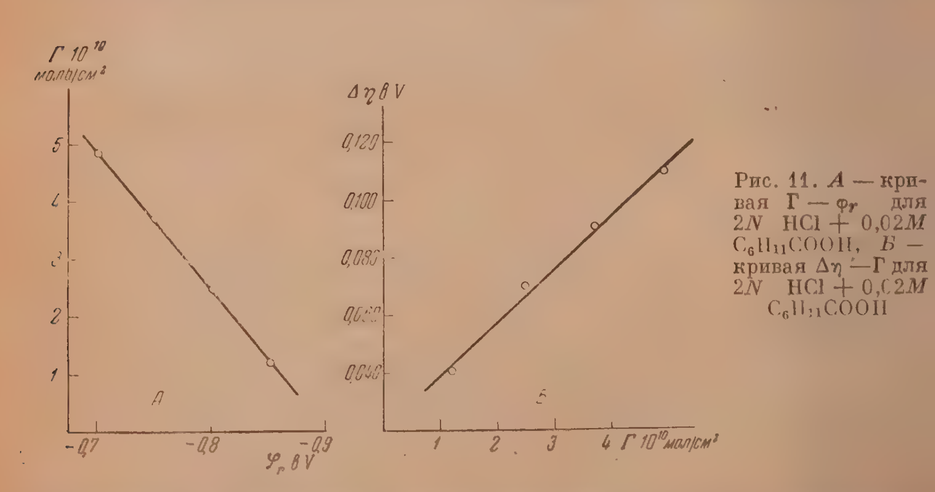


Рис. 11. *А* — кривая $\Gamma - \varphi_r$ для 2*N* HCl + 0,02*M* $C_6H_{11}COOH$, *Б* — кривая $\Delta\eta - \Gamma$ для 2*N* HCl + 0,02*M* $C_6H_{11}COOH$

напряжения по сравнению с перенапряжением в 2 *N* HCl, вызванного адсорбцией капроновой кислоты, от величины Г. Как видно, зависимость эта является приближенно линейной.

При рассмотрении вопроса о причине действия поверхностно-активных органических веществ на кинетику электрохимических реакций можно себе представить два случая:

1) скорость процесса в присутствии адсорбированной пленки определяется скоростью электрохимической реакции на границе металл/раствор, измененной наличием органических молекул на поверхности;

2) скорость процесса определяется медленностью стадии перехода реагирующих частиц на электроде из раствора в пленку. Последний случай, наиболее легко реализуемый для особенно прочных адсорбционных слоев, был подробно изучен М. А. Лошкаревым и его сотрудниками.

В нашей работе был реализован первый случай, когда та же самая стадия, которая определяет кинетику реакции в чистом растворе, а именно, стадия замедленного разряда ионов водорода, определяет скорость реакции и при наличии пленки, причем постоянная b в уравнении Тафеля при отсутствии дополнительных осложняющих явлений сохраняет нормальное значение, а постоянная a возрастает. Можно себе представить, что при наличии адсорбированного слоя разряд ионов водорода происходит как бы в иной среде с измененными, по сравнению с исходным водным раствором, свойствами. Имеющихся данных недостаточно для того, чтобы составить себе исчерпывающее представление о причине замедления элементарного акта разряда в присутствии адсорбированного слоя. Однако естественно предположить, что влияние органических веществ на перенапряжение, так же как и их влияние на емкость двойного слоя, связано с увеличением толщины двойного слоя, вызывающим повышение энергии активации реакции разряда.

Выводы

1. Исследовано влияние растворимых поверхностно-активных веществ (бутилового, амилового, гексилового, гептилового спиртов, капроновой кислоты) и нерастворимых соединений с длинной цепью (цетиловый спирт, пальмитиновая и миристиновая кислоты) на величину перенапряжения водорода на ртутном катоде в растворах HCl, HBr и H_2SO_4 от 2 N до 20 N концентраций.

2. Поверхностно-активные вещества повышают перенапряжение водорода на ртутном катоде, если значение плотности тока и величина повышения перенапряжения не превышают некоторого предела. С увеличением концентрации органических веществ в растворе величина повышения перенапряжения и область потенциалов, в которой наблюдается их действие на перенапряжение водорода, увеличиваются.

3. Увеличение перенапряжения происходит только при тех потенциалах, при которых имеет место адсорбция молекул поверхностно-активных веществ. Последнее доказывается совпадением потенциала десорбции органических веществ, определенного из электрокапиллярных измерений и измерений емкости ртутного электрода с потенциалом, при котором исчезает эффект действия органических веществ на перенапряжение водорода.

4. Влияние исследованных органических веществ на величину перенапряжения определяется уменьшением скорости основной электрохимической стадии процесса — разряда иона водорода.

5. Между величиной повышения перенапряжения и адсорбированным количеством капроновой кислоты, вычисленным из уравнения Гиббса для значений пограничного натяжения, имеется приближенно линейная зависимость.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
18.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919; Труды физ.-хим. ин-та м. Л. Я. Карпова, вып. 5, 3, 1926, Ergebn. d. exakten Naturwissensch., 7235, 1928; А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая и П. Чугунов, Acta phys.-chim., 1, 12, 1934; М. А. Проскурнин и А. Н. Фрумкин, Trans. Farad. Soc., 31, 110, 1935; Т. И. Борисова и М. А. Проскурнин, Acta Phys.-chim., 4, 819, 1936; А. Ксенофонтов, М. А. Проскурнин и А. В. Городецкая, Журн. физ. химии, 12, 408, 1938; А. В. Городецкая, А. Н. Фрумкин, ДАН, 18, 649, 1938; Журн. физ. химии, 14, 371, 1940; В. И. Мелик-Гайказян и П. И. Долин, ДАН, 64, 409, 1949.
2. Н. А. Изгарышев, Изв. Моск. коммерч. ин-та, кн. 3, 1914; Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, 47, 1337, 1915; Н. А. Изгарышев, и П. С. Титов, Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, 49, 573, 1917; Н. А. Изгарышев, Kolloidchemische Beihefte, 14, 26, 1921—1922.
3. М. А. Лошкарев, О. А. Есин и В. Сотникова, Журн. общ. химии, 9, 1412, 1939; М. А. Лошкарев, В. Сотникова и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 21, 219, 1947.
4. А. Т. Ваграмян, Журн. физ. химии, 22, 1946, 1948. Н. Т. Ваграмян и А. Т. Ваграмян, Журн. физ. химии, 23, 78, 1949.
5. Г. С. Воздвиженский и Ф. Ф. Файзулин, Журн. физ. химии, 8, 472, 1936; Г. С. Воздвиженский, Уч. записки Казан. гос. ун-та, 97, кн. 8, 51, 1937; И. Н. Францевич и Е. К. Овечкин, Бюлл. Всесоюзн. хим. о-ва 1—2, 23, 1940.
6. М. А. Лошкарев, и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 22, 805, 315, 1948; ДАН, 62, 97, 1948; Журн. физ. химии, 23, 209, 1949.
7. Pech, Coll. Czech. Chem., Comm., 6, 126, 1934.
8. Herasymenko a. Slendyk, Coll. Czech. Chem. Comm., 6, 204, 1934.
9. Knobloch, по Chem. Abstr., 42. 1829, 1948.
10. Glasstone, Trans. Farad. Soc., 21, 36, 1925.
11. А. Н. Колычев, Уч. записки СГУ, 15, 44, 1940.
12. Р. Фишер и Т. Коваль, Науков записки КГУ, 4, 121, 1939.
13. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, 13, 1105, 1939.
14. Л. В. Ванюкова и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 14, 1620, 1940.
15. Л. И. Антропов, Сборник трудов Ереван. политехн. ин-та им. К. Маркса, посвященный 25-летию установления Сов. власти в Армении, 2, 71, 1946.
16. Misch a. Bernstein, Journ. phys. colloid. Chem., 55, 1401, 1951.
17. В. И. Мелик-Гайказян и П. И. Долин, ДАН, 66, 409, 1949.
18. З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 13, 1435, 1949.
19. В. И. Мелик-Гайказян, Диссертация, Ин-т физ. химии АН СССР, Москва, 1950.
20. С. И. Скляренко и М. К. Баранаев, Журн. физ. химии, 12, 9 271, 1940; С. И. Скляренко, М. К. Баранаев, и К. И. Межуева, Журн. физ. химии, 18, 447, 1944; Н. И. Глазов, Журн. физ. химии, 13, 840, 1939. Rideal Journ. Phys. Chem. 29, 1585, 1925.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОБОБЩЕННЫХ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

В. К. Семенченко

В 1933 г. Эренфест [1] для объяснения перехода He I в He II ввел представление о так называемых фазовых переходах II рода, которые отличаются от обычных фазовых переходов отсутствием теплоты перехода и изменения объема. Мы будем пользоваться обобщенными термодинамическими координатами x_i (x_i — энтропии S, объему v, концентрациям c_j, магнитной M и электрической P поляризациям) и соответствующими им силами X_i. X_i в большинстве случаев (T, p, μ) соответствуют не силам, а потенциалам, поскольку они являются скалярами, градиенты которых дают вектора, играющие в термодинамике необратимых процессов роль сил. Однако мы будем пользоваться для X_i термином сила, чтобы избежать путаницы с термодинамическими потенциалами. (X_i — температуре T, давлению p, химическим потенциалам μ_j, напряженности магнитного H и электрического E полей). Понятие фазы и фазового перехода мы также будем употреблять в обобщенном смысле: мы будем называть фазой часть системы, ограниченную поверхностью, на которой хотя бы одна из обобщенных координат x_i испытывает разрыв, т. е. $\Delta x_i \neq 0$. Так как дифференцирование термодинамических потенциалов по X_i или x_i дает уравнения состояния, соответствующие различным координатам (например, v, M), то мы можем говорить о фазовых переходах по механическому $[v = f(p, T)]$, магнитному $[M = \varphi(H, T)]$ и другим уравнениям состояния. Поэтому в общем случае определение Эренфеста может быть сформулировано так: фазовыми переходами II рода называются переходы, при которых $\Delta x_i = 0$. Легко показать, что это условие может выполняться только в том случае, если кривые для Z-потенциалов обеих фаз, как функции T, имеют касание первого порядка. Но в этом случае одна из фаз будет везде, кроме точки касания (рис. 1, *a*), устойчивее другой. Отсюда видно, что равновесие II рода, как это впервые указали Лауэ и Юсти [2], невозможно. Они предложили ввести понятие о равновесии III порядка, при котором происходит касание с пересечением (рис. 1, *b*).

Еще в 1947 г. [3] мы указали, что фазовые переходы II рода можно рассматривать с совершенно другой точки зрения. Условия $\Delta x_i = 0$ определяют при $x_i = S$, v критическую точку любой простой системы. В критической точке кривые Z, p и Z, T (рис. 1, *c*) не пересекаются и не касаются, а сливаются, за ней существование одной из фаз прекращается, уравнение $\mu = \text{const}$ имеет только одно решение. На кривой p, T критической точке соответствует точка прекращения. Действительно, выше точки фазовых переходов II рода существование одной из фаз всегда прекращается. Ни сверхпроводники, ни ферромагнетики никогда не наблюдались за критической точкой, так же как и обычные жидкости. Но обычный проводник, He I и т. д. могут при определенных значениях соответствующих X_i существовать и ниже T_k, подобно насыщенному или ненасыщенному пару.

Мы дадим в качестве иллюстрации тождественности фазовых переходов II рода и критических явлений вывод уравнения Эренфеста [1] из уравнений, определяющих теплоемкость при постоянном давлении C_p

и сжимаемость $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ жидкости и насыщенного пара. Заметим, что обе эти величины не могут быть определены непосредственно.

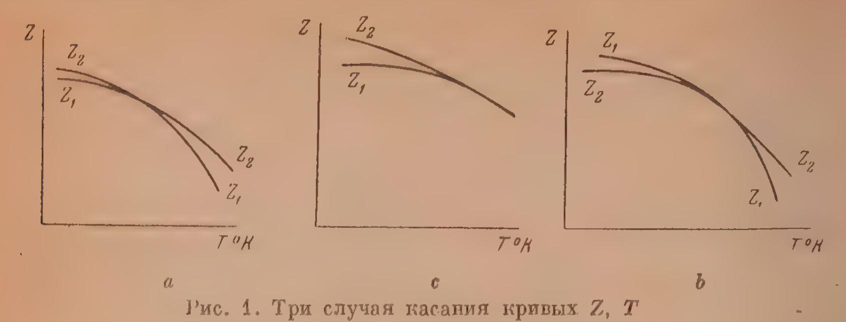


Рис. 1. Три случая касания кривых Z, T

По определению, теплота Q и работа A перехода равны:

$$Q = T\Delta S\,, \tag{1}$$

$$A = p\Delta v\,. \tag{2}$$

Дифференцируя (1) по T и $p = f(T)$, а (2) по p и $T = f(p)$, мы получим

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{Q}{T} + \Delta c_p - T\left[\Delta\left(\frac{dv}{dT}\right)_p\right]\frac{dp}{dT}\,, \tag{3}$$

$$\frac{\partial A}{\partial p} = \frac{A}{p} + p\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + p\left[\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]\frac{dT}{dp}\,. \tag{4}$$

В критической точке $Q \to 0 = \mathrm{const}$; $A \to 0 = \mathrm{const}$; следовательно,

$$\Delta c_p = T\left[\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]\frac{dp}{dT}\,; \tag{5}$$

$$\Delta\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]\frac{dT}{dp} = -\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\,. \tag{6}$$

Перемножая (5) и (6), мы получаем уравнение Эренфеста:

$$\Delta c_p = -T\frac{\left[\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]^2}{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}\,. \tag{7}$$

Ясно, что мы можем написать уравнение вида (4) для работы A_i, соответствующей любой из координат x_i, поэтому и (7) может быть написано в общем виде:

$$\Delta c_p = -T\frac{\left[\Delta\left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_{x_i}\right]^2}{\Delta\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i}\right)_T}\,. \tag{8}$$

Таким образом мы видим, что никакого фазового равновесия II рода в том смысле этого слова, который применяется обычно в термодинамике, существовать не может. Фазовые переходы II рода являются предельным случаем фазовых переходов I рода: при $\Delta x_i \to 0$ им соответствует на кривой равновесия $x_i = f(T)$ точка прекращения. Поэтому мы предложили [4] объединить критические явления и фазовые переходы II рода под об-

щим именем обобщенных критических явлений, а вместо терминов точка Кюри, λ-точка и т. д. пользоваться единым термином критическая точка. Не следует забывать, что для многокомпонентных систем возможно существование критических линий поверхностей и даже объемов. Действительно, в этом случае мы имеем переменные $C'_1, \ldots, C'_{n-1}, C''_1, \ldots, C''_{n-1}$, где n — число независимых компонентов, T, p, всего $2+2(n-1)$ переменных и уравнения $\Delta S = 0$, $\Delta v = 0$, $\Delta C = 0 (i = 1, \ldots n-1)$ всего $2+n-1$ уравнений; следовательно, $2+2(n-1)-2-(n-1) = n-1$ переменных могут изменяться свободно, критическая точка имеет $n-1$ степеней свободы. Мы можем, например, меняя давление, двигать критическую точку по некоторой линии. Точно так же для диэлектрика во внешнем поле E мы будем иметь как переменные T, p, E_1' и E_n'' или T, v, P', P'' и три уравнения: $\Delta S = 0$, $\Delta v = 0$, $\Delta E_n \neq 0$, но $\Delta P = 0$, т. е. одну степень свободы. Меняя p или E, мы также можем двигать критическую точку по некоторой кривой. Это замечание имеет совершенно общий характер: во всех тех случаях, когда на систему действуют новые силы, число степеней свободы возрастает, и вместо критической точки мы получаем критические линии или поверхности.

Необходимо отметить, что при теоретическом, равно как и при экспериментальном, изучении обобщенных критических явлений, можно идти или от однофазной системы или от двухфазной. Формула Эренфеста получается всегда при рассмотрении двухфазной системы, рассмотрение однофазной области приводит к несколько иным результатам. [4]

Хемокритические явления [5]

Когда мы имеем дело с фазовыми равновесиями и с химическими реакциями типа изомерных превращений, условия термодинамического равновесия имеют тождественный характер. Действительно, обозначая фазы штрихами $'$ и $''$, а изомеры индексами 1 и 2, мы имеем для фазового равновесия (например, жидкость — пар)

$$\mu' = \mu'', \tag{9}$$

а для химического

$$\mu_1 = \mu_2. \tag{10}$$

Это сходство становится еще более наглядным, если мы возьмем одну из переменных, характеризующих какое-либо свойство только одной из фаз или компонентов, и отложим ее как функцию T или p. Наиболее простой из таких переменных является число молекул N^i данной фазы или компоненты. Обозначая N' число молекул в низкотемпературной фазе, а N_1 — компонента устойчивого при более низкой температуре, мы будем иметь по (9) и (10) два уравнения:

$$\frac{N'}{N-N'} = K_\Phi (p, T); \tag{11}$$

$$\frac{N_1}{N-N_1} = K_x (p, T); \quad \begin{matrix} N' + N'' = N, \\ N_1 + N_2 = N. \end{matrix} \tag{12}$$

Вместо N' и N_1 мы можем взять какое-либо пропорциональное им свойство, например намагничивание у ферромагнетиков или сверхпроводников. Тогда N' N_1 или M' будут уменьшаться и при T_k, p_k станут равными нулю. Эти простые рассуждения показывают, что возможны хемокритические явления, происходящие на границе химического равновесия, т. е. при значениях K_x, соответствующих условиям, при которых существование одного из компонентов становится невозможным. В этом случае данный компонент играет роль низкотемпературной фазы.

Как мы уже отмечали [5], He II можно рассматривать как раствор динамического изомера He в He I. Такая точка зрения гораздо точнее отражает действительность, чем рассмотрение He II как механической смеси двух жидкостей.

Родство обобщенных критических явлений и хемокритических становится яснее всего, если написать выражения для Z-потенциала, выражая N' и N_1 через константу фазового или химического равновесия $K_ф$ или $K_х$:

$$Z_ф = N'\mu' + N''\mu'' : N' = \frac{NK_ф}{1+K_ф} ; N'' = \frac{N}{1+K_ф} ;$$

$$Z_ф = \frac{NK_ф}{1+K_ф}\mu' + \frac{N}{1+K_ф}\mu'', \quad (13)$$

аналогично

$$Z_х = \frac{NK_х}{1+K_х}\mu_1 + \frac{N}{1+K_х}\mu_2 . \quad (14)$$

Термодинамика и статистическая механика показывают, что структура $K_ф$ и $K_х$ должна быть подобной, поэтому хемокритические явления встречаются, вероятно, столь же часто, как и фазовые критические явления. Переход He I $\rightarrow$ He II является наиболее простым из хемокритических явлений, поскольку низкотемпературный динамический изомер имеет энтропию, равную нулю. Окончательное решение вопроса о характере перехода He I $\rightarrow$ He II может быть дано при помощи исследования возможности отделения обоих изомеров. Если их можно разделить, и при длительном хранении они не превратятся в смеси одинаковой концентрации, они являются фазами; если в них установится равновесие, соответствующее He II при данных условиях, то они являются изомерами. В многокомпонентных системах хемокритические явления проходят подобно критическим в таких же системах, т. е. с появлением критических линий и поверхностей.

Экспериментальные доказательства тождественности фазовых переходов II рода и критических явлений

Для подтверждения представлений о тождественности критических явлений и фазовых переходов II рода мы рассмотрим некоторые экспериментальные данные, частью полученные сотрудниками автора — Е. Л. Зориной и В. П. Скриповым, частью же другими исследователями. Прохождение через максимум теплоемкости C_p является общим для всех фазовых переходов II рода явлений, поскольку S является общей у всех систем термодинамической координатой. Данные, относящиеся к однокомпонентным системам [3, 6], показывают, что C_p действительно проходит через максимум. С чисто термодинамической точки зрения этот максимум, как указал еще Гиббс [7], равен бесконечности, что ясно также из рассмотрения диаграмм $S - T$. К. Г. Хомяков, В. А. Холлер и М. А. Некрашевич [8] определили C_p для системы вода — фенол в критической точке и вблизи нее и нашли ясно выраженный максимум. Такой же результат получил В. П. Скрипов [9] для систем нитробензол — гексан и вода — триэтиламин. Мы даем на рис. 2 его результаты для сравнения с классической λ-кривой He. Напомним, что кривые $C_p - T$ для типичнейших фазовых переходов II рода проводник — сверхпроводник, ферромагнетик — парамагнетик, сегнето-электрик — обычный диэлектрик и т. д. имеют подобную же форму.

Теплоемкость определяется экспериментально всегда для более широкого интервала температуры, чем ошибка в измерениях самой температуры и является равновесным свойством. He, бывший первым из объектов, применительно к которому разрабатывалось понятие о фазовых переходах II рода, показывал кроме максимума C_p еще резкий максимум вяз-

кости $\eta \cdot \eta$ является точечной величиной, т. е. определяется для температуры в пределах точности термометрического отсчета и с термодинамической

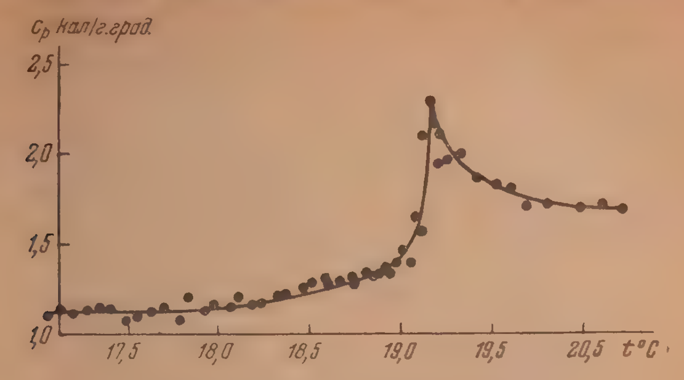


Рис. 2. Зависимость C_p от 1 T для системы триэтиламин — вода по данным В. П. Скрипова [9]

Рис. 3. Вязкость η системы триэтиламин — вода при различных температурах и концентрациях по данным Е. Л. Зориной [11]

точки зрения представляет собою величину неравновесную. Поэтому для полной характеристики критического перехода были поставлены также

исследования η, проведенные Е. Л. Зориной, которая изучила также системы гексан — нитробензол и вода — триэтиламин [10,11,15,17]. Ее данные показывают, что поведение η в критической точке (рис. 3) вполне подобно η для Не в λ-точке, отличаясь, однако, от него тем, что η после максимума уменьшается, в то время как у Не η, пройдя через максимум и затем через минимум, продолжает снова увеличиваться. Явление это несомненно имеет общий характер и не отмечалось в предшествующих исследованиях (кроме работы Ротмунда [12]) только потому, что измерения производились через большие интервалы T и C (мы проводили его через 0,01 C°). По этой же причине его не удалось до сих пор найти в системах жидкость — пар, тем более что здесь увеличение η мало по сравнению с ростом C_p. Отметим также, что кривые C_p-T и $\eta-T$ для жидких двойных систем «зеркально» подобны аналогичным кривым для Не и сверхпроводников. Кривые для Не имеют обрыв в сторону однофазной, а для жидких — в сторону двухфазной системы.

Ложные критические точки. Определение критической области и критической температуры

Мы уже говорили, что экспериментальные данные указывают на существование области, имеющей значительную протяженность по всем параметрам (T, S, p, v и т. д.), в которой данная система ведет себя «аномально», т. е. на кривых $C_p - T$, $\eta - T$ и других наблюдаются экстремумы различной величины и формы, которые мы назвали ложными критическими точками [3]. Это подтверждается данными для самых разнообразных систем и переходов, например, критического перехода жидкость — пар (H_2O [6], NH_3 [13]), ферромагнетик — парамагнетик [14] и т. д. Е. Л. Зорина [10, 11, 15] и В. П. Скрипов [9] систематически исследовали протяженность критической области для системы нитробензол—гексан и особенно подробно для системы вода — триэтиламин. На рис. 3 изображены η системы триэтиламин — вода по данным Е. Л. Зориной [15]. Мы видим, что острота и величина максимума η при изменении концентрации непрерывно изменяются, имеется некоторый наибольший максимум, меньшие максимумы расположены по обеим его сторонам. Подобные же результаты были получены и В. П. Скриповым [9] для C_p. Они даны на рис. 4, где изображены только максимальные значения C_p как функции концентрации.

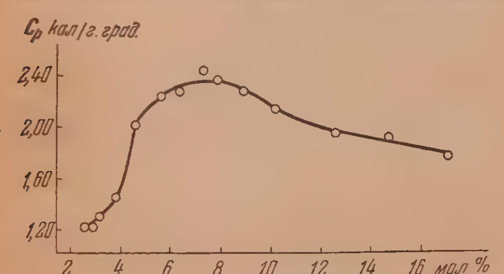


Рис. 4. Изменение величины максимумов C_p с концентрацией для системы триэтиламин — вода по данным В. П. Скрипова [9]

Весьма важно подчеркнуть, что оба метода дают в пределах точности измерений совпадающие результаты, конечно, при условии пользования одной и той же порцией вещества [29]. Как известно, получение органических соединений с точно совпадающими свойствами является весьма трудной задачей. Триэтиламин, которым мы пользовались, был частью синтезирован в Институте органической химии (ИОХ), частью — кальбаумовский. Не только триэтиламин, синтезировнный в ИОХ, давал результаты, отличные от кальбаумовского, но даже кальбаумовский триэтиламин из различных ампул не давал совпадающих результатов.

Для единства терминологии мы предлагаем назвать всю область, в которой вторые производные Z-потенциала по T и X_i, т. е.

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial T^2}\right)_{X_i} = -\frac{c_{x_i}}{T}; \qquad \frac{\partial^2 z}{\partial T\,\partial X_i} = \left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_{X_i}; \qquad \left(\frac{\partial^2 z}{\partial X_i^2}\right)_T = \left(\frac{\partial x_i}{\partial X}\right)_T.$$

проходят через экстремумы, — критической областью, а точку, соответствующую наибольшим по абсолютной величине экстремумам, — критической точкой. Физическое обоснование этих определений мы дадим ниже.

Ряд исследователей поднимал вопрос о классификации фазовых переходов по характеру и величине экстремумов [16]. Результаты, полученные Е. Л. Зориной [10, 11, 15] и В. П. Скриповым [9], показывают, что можно получить экстремумы любого вида в зависимости от положения данного экстремума в критической области. Вблизи ее границ экстремумы уплощаются и растягиваются. Поэтому, по нашему мнению, наличие нерезко выраженных экстремумов может служить указанием лишь на то, что мы имеем дело с ложной критической точкой, а не с истинной, которая, возможно, и не реализуема при данных условиях, а вовсе не с фазовым переходом особого типа.

Некоторые свойства критической области

Экспериментальные результаты, полученные Е. Л. Зориной [10, 11, 15, 17] и В. П. Скриповым [9], показывают наличие некоторых новых

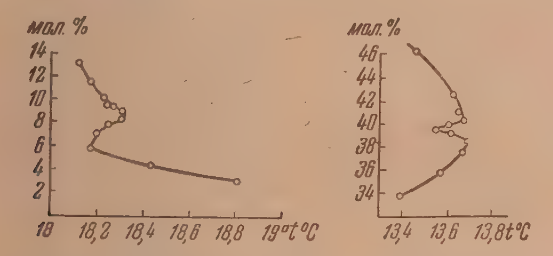


Рис. 5. Зависимость концентраций, соответствующих максимумам вязкости, от температуры для систем нитробензол— гексан и триэтиламин—вода по данным Е. Л. Зориной [11]

свойств систем в критической области, не отмеченных предыдущими исследователями. Если построить по концентрациям и температурам максимумов η кривую $C - T$, то естественно думать, что эта кривая совпадает с обычной кривой растворимости, поскольку максимумы круто обрываются в сторону двухфазной системы, и, следовательно, соответствующая им T должна очень мало отличаться от T макроскопического расслаивания. Однако, построив кривые $C - T$ (рис. 5), мы получили на них в окружности критической точки «заливы», направленные внутрь двухфазной области. Существование этих заливов показывает, что система в собственно критическом состоянии (понимаемом как точка, соответствующая наибольшему из максимумов C_p, η и т. д.) и в непосредственной близости к нему, обладает повышенной устойчивостью. Если мы имеем систему с нижней T_k, то она может быть перегрета, т. е. переходит в двухфазное состояние при наинизшей сравнительно с ближайшими к ней по концентрациям системам, при верхней T_k критическая смесь может быть, наоборот, переохлаждена. Возможно, что это может быть обнаружено и визуальным, вообще говоря, более грубым методом, и не было отмечено до сих пор только потому, что измерения проводились через очень большие интервалы T и C. Наличие залива не связано с особенностями метода, поскольку Скрипов получил залив также и на кривых $C_p - T$. Глубина залива равна приблизительно 0,2 С. На особую устойчивость критической области указывает также и полная воспроизводимость последовательно проводимых

наблюдений. Е. Л. Зорина [17] нашла, что для критических смесей (рис. 6) можно провести ряд измерений η, получая одни и те же значения, в то время как для других концентраций температура и величина экстремума изменяются. Это свойство может служить для выяснения, является ли данная критическая точка ложной или истинной. Явления перегрева были обнаружены также и для сверхпроводников [18].

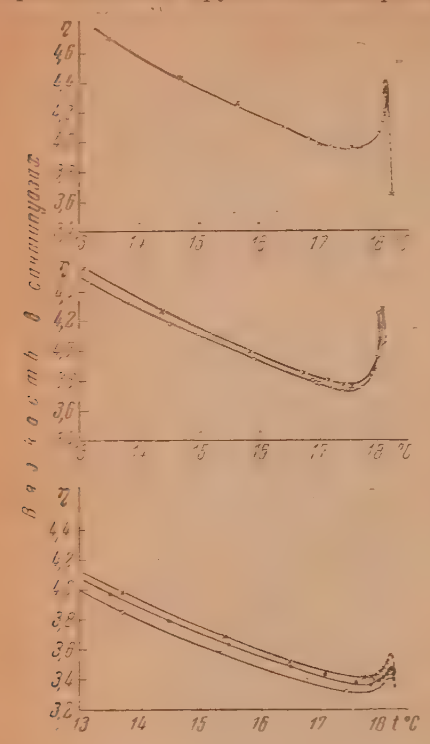


Рис. 6. Температурный гистерезис вязкости в критической области для системы триэтиламин — вода по данным Е. Л. Зориной [17]

Толщина поверхностного слоя и структура критической области

Молекулярная теория поверхностного натяжения, развитая, главным образом, представителями голландской школы [20], приводит к заключению, что необходимым условием существования поверхностного натяжения между двумя фазами является наличие градиента концентрации в примыкающем к границе раздела слое. Это видно непосредственно из формулы, определяющей σ [20]

$$\sigma = -A' \int \left(\frac{\partial \rho}{\partial n}\right)^2 dn, \qquad (15)$$

где ρ — плотность, а n — координата, нормальная к поверхности раздела, A' — постоянная. $\left(\frac{\partial \rho}{\partial n}\right)$ асимптотически уменьшается с ростом n, но мы можем ввести представление о некоторой средней толщине поверхностного слоя. Рассмотрим простой пример, имеющий, конечно, только иллюстративное значение. Положим, что плотность ρ убывает по барометрическому закону. Тогда средняя толщина планетарной атмосферы h равна

$$\overline{h} = \int_0^\infty h e^{-\frac{mg}{kT} h} dh = \left(\frac{kT}{mg}\right)^2. \qquad (16)$$

Мы видим, что $\overline{h}$ растет при увеличении T и уменьшается при увеличении массы молекул m и постоянной ускорения g. Малые по массе планеты с горячей атмосферой имеют $\overline{h}$ большое; наоборот, большие и холодные планеты имеют h малое. В поверхностном слое роль массы играет величина, характеризующая реакцию молекул на молекулярное поле (например, обобщенный момент), вместо g появляется величина, характеризующая разность напряженностей молекулярных полей (σ или его функция). Качественную картину этих соотношений можно получить, взяв приближенную формулу для толщины поверхностного слоя δ, выведенную Баккером [20]:

$$\delta = A \frac{(\rho' - \rho'')^2}{\sigma}, \qquad (17)$$

где A — константа, зависящая от силовых свойств молекул данного вещества. Подставляя для σ эмпирическую формулу Бачинского [19]

$$\sigma = B(\rho' - \rho'')^4 \tag{18}$$

(где B — также константа), мы получим

$$\delta = \frac{\alpha}{(\rho' - \rho'')^2}; \tag{19}$$

$$\alpha = \frac{A}{B}, \tag{20}$$

т. е. δ растет при уменьшении разности плотностей обеих фаз по параболическому закону. Что касается экспериментального определения δ, то оно весьма затруднительно.

Поскольку, как мы подчеркивали это вначале, мы определяем фазу как часть системы, ограниченную поверхностью, на которой любая из обобщенных координат x_i испытывает скачок, мы должны говорить не только об обычном, но и о магнитном σ_μ и других поверхностных натяжениях, так как именно σ является работой, затрачиваемой на образование единицы поверхности раздела. Магнитное поверхностное натяжение по теоретическим расчетам Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица [21] весьма мало. С термостатической точки зрения сверхпроводник представляет собой идеальный диамагнетик с проницаемостью $\mu = 0$, на границе которого имеется некоторое магнитное поверхностное натяжение σ_μ. В поверхностном слое μ изменяется от $\mu = 0$ до μ, соответствующего нормальному металлу, поэтому напряженность внешнего поля в нем также меняется от нуля до $H \approx H_{\text{внешн}}$. Следовательно, мы можем судить о толщине поверхностного слоя по глубине проникновения внешнего поля в сверхпроводник. Эти определения делаются непрямыми методами, но все-таки можно думать, что они дают хотя бы качественно верную картину. Эта картина соответствует выведенному нами ранее заключению о том, что при $T \to T_k$, $\delta \to \infty$; следовательно, хотя бы в одном случае, мы имеем экспериментальное подтверждение наших взглядов.

Рост δ должен приводить к образованию системы со свойствами, резко отличающимися от свойств систем с δ обычных размеров. В условиях, далеких от критических, когда δ имеет порядок диаметров нескольких (в предельном случае даже одной) молекул, всякий зародыш, размеры которого больше 2δ, является уже критическим равновесным зародышем, способным к дальнейшему росту (заметим, что введение представлений о δ дает возможность наиболее просто определить понятие критического зародыша). В критическом состоянии или вблизи него δ оказывается настолько большим, что образование равновесных зародышей одной из фаз является вообще невозможным. Не нужно забывать, что процесс роста возникающих уплотнений или разряжений происходит с конечной скоростью. Поскольку свойства обеих фаз весьма близки, достаточно очень малых изменений T или X_i флуктуативного характера, чтобы замедлить, или прекратить этот рост, или даже придать ему обратный характер. Поэтому критическая фаза представляет собой скопище зародышей обеих фаз, никогда не достигающих свойств и размеров равновесных зародышей, она состоит из обломков поверхностного слоя в том смысле, что внутри нее $\frac{\partial \rho}{\partial n}$ почти везде отлично от нуля. ρ изменяется, конечно, везде непрерывно и, вообще говоря, мало, по возможно, что $\frac{\partial \rho}{\partial n}$ изменяется иногда и скачком. $\frac{\partial \rho}{\partial n}$ является вектором, поэтому критическую фазу можно характеризовать некоторым векторным полем, особенностью которого является равенство среднего значения $\frac{\partial \rho}{\partial n}$ нулю для объемов макроскопи-

ческих размеров. Заметим, что всякая переохлажденная фаза имеет сходство с критической в том отношении, что там имеется также некоторое количество неравновесных зародышей. Однако эти неравновесные зародыши низкотемпературной фазы распределены в непрерывной высокотемпературной фазе, в этом и состоит отличие переохлажденной фазы от критической. Все же можно думать, что между свойствами переохлажденных и критических фаз должно иметься нечто общее. Немногочисленные экспериментальные данные, относящиеся к недавнему времени [22, 23], находятся в настолько резком противоречии друг с другом, что не позволяют считать этот вывод окончательно подтвержденным.

Мы видим, следовательно, что критическая область состоит из непрерывно растущих и никогда не дорастающих до размеров устойчивости зародышей обеих фаз. С микроскопической точки зрения, она является максимально неоднородной, причем эта неоднородность непрерывна. Основные свойства критической фазы: повышенная вязкость, сжимаемость, оптические свойства, обуславливаются именно этой неоднородностью. Однако ее непрерывность приводит к тому, что все процессы, происходящие в критической фазе без нарушения условий ее существования, протекают обратимо, поскольку они не могут вызвать появления разрывов плотности, температуры и других свойств, а только их изменения, имеющие порядок флуктуаций этих величин. Это ясно из того, что изменения T, ρ и т. д., имеющие больший порядок, приводят уже к образованию устойчивых зародышей одной из фаз, а следовательно, к нарушению условий существования критической фазы. Нужно подчеркнуть, что критическая фаза исчезает не сразу, и ее остатки в виде отдельных областей существуют и ниже и выше критической точки, отражаясь на макроскопических свойствах появлением все более и более слабых экстремумов c_p, η и других аналогичных им свойств, со статистической точки зрения, как мы уже указывали [3, 4], представляющих собою макроскопическое проявление достигающих своего максимального развития флуктуаций энергии и связанных с нею величин. Мы напоминаем выражение через флуктуации основных величин, для которых характерным является прохождение через экстремум в критической области [3, 4]:

$$C_{X_i} = \frac{\overline{H^2} - (\overline{H})^2}{kT^2}; \tag{21}$$

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i}\right)_{TX_j} = \frac{\overline{\left(\frac{\partial H}{\partial X_i}\right)^2_{X_j}} - \left(\overline{\left(\frac{\partial H}{\partial X_i}\right)_{X_j}}\right)^2}{kT}; \tag{22}$$

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_{X_i, X_j} = \frac{\overline{H\left(\frac{\partial H}{\partial X_i}\right)_{X_j}} - \overline{H}\,\overline{\left(\frac{\partial H}{\partial X_i}\right)_{X_j}}}{kT^2}; \tag{23}$$

здесь H обозначает полную энергию системы, включающую и ту ее часть, которая происходит от действия внешних сил $X_i X_j$.

Эти рассуждения показывают, что Б. Б. Голицын [24], еще в 1890 г. указывавший на неправильность отождествления температуры исчезновения мениска и критической, был прав: исчезновение мениска указывает только на рост δ, но не является признаком перехода в критическое состояние. Исследования И. Р. Кричевского [25] показали возможность разделения смеси сжатых газов в гравитационном поле. Несомненно, что в этом случае нет мениска и δ весьма велико, мы, вероятно, имеем на границе скачок не ρ, а $\left(\frac{\partial \rho}{\partial n}\right)$, поэтому здесь нет фаз в том смысле, как их определяет термодинамика. Такие переходы и равновесия было бы гораздо

логичнее назвать равновесиями и переходами II рода, поскольку здесь ρ изменяется непрерывно и мениск не существует.

Лиофильные коллоидные системы характеризуются чрезвычайно малыми σ и, вероятно, значительными δ. Поэтому их поведение должно, как мы уже указывали [26], напоминать поведение систем в критической области (но не в критической точке), т. е. изменение состояния должно происходить без изменения S и v, но с прохождением C_p, $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ и т. д. через экстремумы. К сожалению, термодинамические свойства коллоидных систем изучены весьма мало, однако результаты, полученные в последнее время советскими исследователями [27, 28], подтверждают наши выводы. Мы даем на рис. 7 изменение $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ с T, полученные Р. З. Нейманом для студней желатины, каждая из кривых соответствует определенной концентрации желатины: 1—0%, 2—10%, 3—15%, 4—20%, 5—25%, 6—30%, 7—37%. Это показывает, что предлагаемый нами критерий критического перехода — прохождение через экстремум C_p, η и других аналогичных им величин может и должен, по нашему мнению, применяться при изучении критических явлений в самых разнообразных системах. Помимо его общности, он имеет также и преимущество в точности, поскольку, изучая ряд свойств, мы можем по совпадению координат экстремумов проверять полученные результаты.

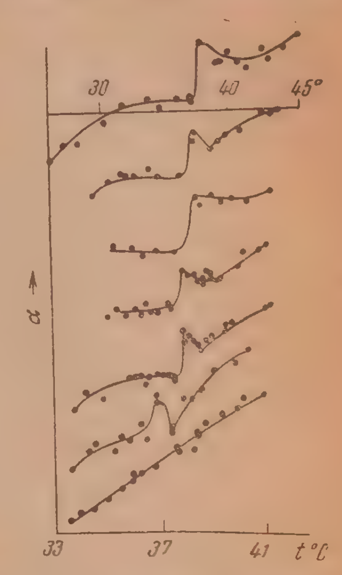


Рис. 7. Зависимость теплового расширения студней желатины от температуры по данным Р. Э. Нейман [28]

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 19.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Ehrenfest, Proc. Amsterd. Acad., 36, 147, 1933.
2. M. Laue u. F. Justi, Phys. Zs., 33, 945, 1934.
3. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 21, 1461, 1947.
4. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 25, 121, 1951.
5. В. К. Семенченко, ДАН, 74, 335, 1950.
6. М. П. Вукалович, Термодинамические свойства водяного пара, Теплотехиздат, Москва, 1946.
7. Гиббс. Термодинамические работы. ГТТИ, Москва, 1950.
8. К. Г. Хомяков, В. А. Холлер и М. А. Некрашевич, Журн. физ. химии, 25, 1470, 1951.
9. В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, Журн. физ. химии, 25, 362, 1951.
10. В. К. Семенченко и Е. Л. Зорина, ДАН, 78, 331, 1950.
11. В. К. Семенченко и Е. Л. Зорина, ДАН, 80, 903, 1951.
12. Rothmund, Zs. phys. Chem., 63, 54, 1908.
13. Я. С. Казарновский и М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 17, 179 (1943).
14. K. E. Grew, Proc. Roy. Soc., 145, 514, 1934.
15. В. К. Семенченко и Е. Л. Зорина, Журн. физ. химии, 26, 520, 1952.
16. Joffray, Ann. de Phys., 12, N 3, 1948.
17. Е. Л. Зорина и В. К. Семенченко, ДАН, 84, 856, 1952.
18. А. А. Галкин, Я. С. Кан и Б. Г. Лазарев, ЖЭТФ, 20, 1950.
19. А. И. Бачинский, Изв. Физич. ин-та Наркомздрава, 2, 60, 1922.
20. G. Bakker, Kapillarität u. Oberflächenspannung, Hdb. d. exper. Phys., 6, Leipzig, 1928.

21. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Phys. Zs. d. Sowjetun., 8, 157, 1935.
22. С. С. Уразовский, О молекулярной полиморфии, Киев, 1950.
23. Dodd, Proc. Phys. Soc. (London). B. 63, 662, 814, 1950,
24. Б. Б. Голицын, ЖТФХО, 22, 265, 189[illegible].
25. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, ГТТИ, Москва, 1946.
26. В. К. Семенченко, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 19, 26, 1949.
27. А. В. Николаев, Г. И. Голубь и П. Осетров, Колл. журн., 8, 345, 1948.
28. Р. Э. Нейман, ДАН, 82, 419, 1952.
29. В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, ДАН, 85, 1325, 1952.

МАГНЕТОХИМИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

I. МАГНИТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗВЕДЕННЫХ СЛОЕВ

Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович и А. Н. Мальцев

Ограниченные возможности магнетохимии кристаллических катализаторов

Гетерогенный катализ, за редким исключением, есть чисто поверхностное явление, не затрагивающее внутренних слоев кристаллической решетки. Поэтому магнетохимия катализаторов должна быть, в первую очередь, магнетохимией поверхностей и фиксированных на ней активных центров.

Однако до сих пор магнитные методы в катализе применялись почти исключительно к обычным кристаллическим катализаторам, которые рассматривались и исследовались совершенно аналогично нормальным твердым телам с обычным делением на индивидуальные тела, многофазные системы и твердые растворы. Сюда принадлежат многочисленные исследования Хюттига с сотрудниками, Туркевича, Селвуда, Брунауэра, Гедвэла, Бхатнагара и др. [1]. Несколько особо стоят исследования по магнитному катализу орто-пара-превращения. В этих работах были найдены отдельные интересные факты, как, например, образование промежуточных активных окислов при катализе (Хюттиг, Бхатнагар), влияние промоторов на намагничивание и точку Кюри железных катализаторов (Брунауэр), резкое изменение каталитических свойств никеля в точке Кюри (Гедвэл), каталитическое действие свободных радикалов на орто-пара-превращение и др.

Однако эти результаты не открыли новых существенных закономерностей и не привели к каким-либо широким обобщениям. Это может показаться тем более удивительным, что применение магнитных методов к проблеме химического строения, — к изучению электронного состояния атомов и молекул, — принесло и продолжает приносить ценнейшие результаты (магнитная дифференциация химических связей, например π- и σ-связей в бензоле, в графите, изучение свободных радикалов и бирадикалов и т. п.).

Недостаточная эффективность применения магнитных методов к катализу, ясно обнаруживающаяся в указанных работах, вышедших из зарубежных магнитных и каталитических лабораторий, по нашему мнению, в первую очередь, объясняется принципиально неправильным подходом к катализатору, как к о б ы ч н о м у кристаллическому телу. Можно поразному смотреть на роль в катализе структурных факторов — междуатомных расстояний, структурного соответствия активного центра и молекулы и т. п. Но после работ, выполненных нами и другими советскими исследователями по синтезу и изучению адсорбционных катализаторов на основе теории активных ансамблей [2—14], уже нельзя сомневаться в том, что «активный центр» не является обязательно элементом кристаллической решетки, что он может быть отделен от кристаллической фазы катализатора и по определенным законам искусственно синтезирован на мозаичной поверхности носителя-адсорбента с сохранением своих

основных свойств. Кристаллическая масса катализатора выполняет роль только автоносителя собственных активных ансамблей, — но носителя, обладающего рядом крупных неудобств для магнетохимического изучения.

Действительно, поскольку каталитический процесс определяется поверхностью, — и то не всей, а ее активными местами, — а магнитные свойства катализатора отражают свойства всей массы, то чувствительность магнитного исследования применительно к обычным кристаллическим катализаторам неизбежно должна быть мала, определяясь, в первом приближении, отношением числа поверхностных атомов к объемным.

Для кристаллических тел величина поверхности редко поднимается выше 10 м²/г. Это же относится и к катализаторам, в частности, металлическим. Так, например, по нашим исследованиям [15] удельная поверхность непромотированного железного катализатора составляет от 4 до 7 м²/г Fe. Промотирование железа окисью алюминия поднимает эту величину до 33 м²/г Fe. Это, повидимому, уже близко к верхнему пределу для поверхности таких катализаторов.

Благодаря сравнительно небольшой удельной поверхности кристаллических катализаторов доля поверхностных атомов на них ($\gamma_{пов}$) относительно полного числа атомов оказывается весьма малой, а доля активных центров — еще меньшей. Например, для железных катализаторов эта доля составляет от 0,004 до 0,007, а доля активных центров ($\gamma_{акт}$), приблизительно еще в 10 раз меньше, т. е. около 0,0005. Ясно, что даже весьма резкое изменение магнитного момента поверхностных активных атомов будет почти целиком покрываться магнитной восприимчивостью неактивной массы кристаллического катализатора. Если, например, магнитная восприимчивость активных центров даже в 10 раз превышает нормальную величину для кристалла, то это даст прирост общей восприимчивости лишь около 0,5%. Поэтому магнетохимическое исследование кристаллических катализаторов фактически всегда отражает их фазовые свойства и учитывает изменение активных центров лишь в той относительно слабой степени, в которой эти фазовые свойства влияют на поверхностные.

Этот путь магнетохимии не имеет значительных перспектив.

Принципы магнетохимического исследования абсорбционных катализаторов на основе теории активных ансамблей

Совершенно иные возможности в этой области открывает метод изучения катализаторов, разработанный на основе теории активных ансамблей. Этот метод заключается в том, что каталитически-активные центры создаются на поверхности пористого носителя с очень развитой поверхностью путем адсорбции каталитически-активного вещества (оно может быть активно само по себе или переходить в активную форму после соответствующей обработки). Увеличение степени заполнения носителя (α) активным веществом (например, Pt, Fe, Ag и т. п.) дает возожность получить всю гамму состояний активного слоя — от единичных атомов, разбросанных по поверхности, до кристаллов. Из характера кривых «активность — заполнение поверхности» теория активных ансамблей позволяет определить число атомов (n) в активном ансамбле (центре), число этих центров, активность отдельного центра, долю активных атомов и величину областей миграции, на которые разбита поверхность носителя. Теория активных ансамблей применена уже более чем к 20 случаям катализа, которые описаны в соответствующих работах (см. [2—14]).

Применительно к магнетохимии катализаторов описанный метод позволяет очень сильно повысить роль активных центров в общей магнитной характеристике адсорбционного катализатора путем применения носите-

лей, во-первых, с большой поверхностью и, во-вторых, с небольшой магнитной восприимчивостью.

Сейчас не представляет труда получать активные адсорбенты (уголь, силикагель, алюмогель) с удельной поверхностью в 300, 500 и даже 1000 м²/г. Это в десятки и сотни раз превышает удельную поверхность кристаллических катализаторов и, соответственно, во столько же раз повышает относительную долю поверхностных атомов. Например, активный уголь, использованный нами для исследования магнитных свойств адсорбированного железа в предыдущей работе [16], при заполнении поверхности моноатомарным слоем ($\alpha = 1$), содержал 16% железа (весовых), в то время как на кристаллическом железе весовой процент поверхностных атомов составляет всего около 0,5%.

Таким образом, уже одно увеличение поверхности адсорбционного катализатора сравнительно с кристаллическим позволяет в десятки раз повысить чувствительность магнитного метода к изменению свойств активной поверхности.

Не меньшее, а иногда еще большее повышение чувствительности дает применение носителей с небольшой восприимчивостью. Например, граммовая восприимчивость металлической платины равна $\chi_{Pt} = +1 \cdot 10^{-6}$.

Приняв для доли поверхностных атомов приведенные выше цифры, получим, что f-кратное изменение восприимчивости поверхностных атомов платинового катализатора даст для восприимчивости катализатора:

$$\chi_{к\text{-}р} = +[0{,}995 + 5 \cdot f \cdot 10^{-3}] \cdot 10^{-6}. \tag{1}$$

Для f от 0,1 до 10 (достаточно большой размах) $\chi_{к\text{-}р}$ будет меняться всего от $0{,}995 \cdot 10^{-6}$ до $1{,}05 \cdot 10^{-6}$.

Если же нанести платину на очень слабо магнитный носитель с большой поверхностью (например, $S = 300$ м²/г и $\chi_{носит} = -0{,}1 \cdot 10^{-6}$), то (аддитивная) граммовая восприимчивость такого адсорбционного катализатора со степенью заполнения α будет

$$\chi_{адс.\ Pt} = [-0{,}1 + \alpha f] \cdot 10^{-6}. \tag{2}$$

Отсюда найдем, что для моноатомарного слоя при той же вариации f от 0,1 до 10 восприимчивость адсорбционного катализатора будет меняться от $\chi_{адс.\ Pt} = 0$ до $9{,}9 \cdot 10^{-6}$, т. е. резко отличаться от восприимчивости как носителя, так и платины. Опыт показал, что типичным для адсорбционных катализаторов является сильное увеличение парамагнетизма адсорбированного вещества (т. е. $f \gg 1$). Сравнение возможного повышения парамагнетизма кристаллической платины за счет ее диспергирования (при $f > 1$), — $(0{,}995 \div 1{,}05) \cdot 10^{-6}$, — с аналогичной величиной для адсорбционного катализатора $(-0{,}1 \div 9{,}9) \cdot 10^{-6}$ ясно обнаруживает те возможности, которые методология теории активных ансамблей открывает перед магнетохимией активных центров.

Частично эти возможности уже нашли свою реализацию в нашей работе по парамагнетизму разведенных каталитически-активных слоев железа на угле [16]. Настоящее исследование является распространением этого метода на другие адсорбционные катализаторы.

Практическое применение метода заключается в том, что параллельно определяются каталитическая активность и магнитная восприимчивость адсорбционного катализатора как функция степени заполнения носителя каталитически-активным веществом.

Таким образом, опыт непосредственно дает: магнитную восприимчивость катализатора $\chi_{к\text{-}р}$ на 1 г при заполнении α и общую активность A

катализатора при том же заполнении, которая по теории активных ансамблей [17—21] равна *:

$$A = r_n \frac{S}{\sigma p} \frac{(p\alpha)^n}{n!} e^{-p\alpha} \tag{3}$$

(где r_n — активность одного ансамбля, n — число атомов катализатора в активном ансамбле, p — величина области миграции в числе атомных площадей, σ — площадь атома катализатора, S — поверхность носителя). Из этих величин вычисляются:

а) удельная активность катализатора, выражающая активность, отнесенную к степени заполнения (к монослою):

$$a = \frac{A}{\alpha} = r_n \frac{S}{\sigma} \frac{(p\alpha)^{n-1}}{n!} e^{-p\alpha}; \tag{4}$$

б) магнитная восприимчивость каталитически-активного слоя ($\chi_{слой}$) при заполнении α, представляющая разность между восприимчивостью образца и пустого носителя**

$$\chi_{слой} = \chi_{к\text{-}р} - \chi_{носит}; \tag{6}$$

в) удельная восприимчивость адсорбированного каталитически-активного вещества в слое ($\chi_{адс.\ вещ.}$), представляющая пересчет $\chi_{слой}$ на 1 г адсорбированного вещества (например, металла):

$$\chi_{адс.\ вещ.} = \frac{\chi_{слой}}{\frac{S\,[A]\,\alpha}{\sigma \cdot 6 \cdot 10^{23}}} \tag{7}$$

(все обозначения прежние). Знаменатель выражает число граммов катализатора (металла) с атомным весом $[A]$, содержащегося в 1 г образца при степени заполнения поверхности α.

Согласно теории активных ансамблей, общая и удельная активности адсорбционных катализаторов проходят через максимум при степенях заполнения $\alpha'_{макс}$ и $\alpha_{макс}$, определяемых из уравнений:

для общей активности

$$p \cdot \alpha'_{макс} = n;$$

для удельной активности

$$p \cdot \alpha_{макс} = n - 1.$$

Отсюда максимум общей и удельной активности может быть выражен:

$$A_{макс} = r_n \frac{S}{\sigma \cdot p} \frac{n^n e^{-n}}{n!} = r_n \frac{6 \cdot 10^{21}}{[A]\, p'} \frac{n^n e^{-n}}{n!}, \tag{8}$$

$$a_{макс} = r_n \frac{S}{\sigma} \frac{(n-1)^{n-1}}{n!} e^{-(n-1)}. \tag{9}$$

---

* Если количество нанесенного активного вещества выражено не в степени заполнения (часто поверхность носителя S точно неизвестна), а в весовых процентах (g), то

$$A = r_n \frac{6 \cdot 10^{21}}{[A] \cdot p'} \cdot \frac{(p'g)^n}{n!} e^{-p'g}, \tag{5}$$

где $[A]$ — атомный вес катализатора, p' — величина области миграции в условных единицах.

** В данном случае восприимчивость слоя адсорбированного вещества получается как простая разность восприимчивостей катализатора и носителя, так как благодаря разбавленности слоя массы катализатора и носителя, заполняющие определенный объем пробирки, практически совпадают.

Эти уравнения позволяют, зная n и S или p', найти из $A_{\text{макс}}$ и $a_{\text{макс}}$ активность единичного ансамбля. Если удельную активность перечислять не на атомарный слой катализатора, а на весовые единицы, например на 1 г, то получим

$$a_{\text{макс}}^{(g)} = r_n \left[\frac{6 \cdot 10^{23}}{[A]} \frac{(n-1)^{n-1} e^{n-1}}{n!} \right]. \tag{10}$$

Это соотношение важно тем, что оно позволяет найти активность одного ансамбля (активного центра) из максимальной весовой удельной активности адсорбционного катализатора на основании одной лишь величины $a_{\text{макс}}$ и атомного веса катализатора, без знания его поверхности.

Эта возможность очень важна для изучения адсорбционных катализаторов на кристаллических носителях, для которых определение поверхности представляет значительные трудности.

Следует указать, что для бинарных систем, в частности адсорбционных, закон аддитивного сочетания восприимчивостей компонентов может строго не выполняться. Эти отступления будут тем меньше, чем менее магнитен носитель, и для вполне немагнитного носителя уравнение (6) может считаться вполне строгим. Те явления, которые частично описаны в предыдущей работе [16] и подробнее изучены в настоящем исследовании, лежат за границами эффекта неаддитивности.

В предыдущей работе было найдено для систем Fe/уголь $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$/уголь, что граммовая восприимчивость адсорбированного вещества ($\chi_{\text{адс. вещ}}$), полученная делением $\chi_{\text{слой}}$ на количество адсорбированного вещества [уравнение (7)], в области разведенных слоев приобретает аномально большие значения и быстро растет с разведением слоя. Настоящее исследование подтвердило этот результат, распространив его на другие адсорбционные системы.

Явление аномального парамагнетизма в разведенных адсорбционных слоях парамагнетиков

Были изучены* восприимчивости систем:

$$\frac{[CoCl_2 \cdot 6H_2O]_{\text{адс}}}{\text{силикагель}} \text{ и } [CoCl_2 \cdot 6H_2O + \text{силикагель}]_{\text{мех. смесь}},$$

$$\frac{[Ni\,(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]_{\text{адс}}}{\text{силикагель}} \text{ и } [Ni\,(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + \text{силикагель}]_{\text{мех. смесь}};$$

$$\frac{(Pt)_{\text{адс}}}{\text{силикагель}} \text{ и } [Pt_{\text{чернь}} + \text{силикагель}]_{\text{мех. смесь}};$$

$$\frac{[Ni\,(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]_{\text{адс}}}{\text{уголь}} [\text{гематит} + \text{силикагель}]_{\text{мех. смесь}}.$$

Эти данные изображены на рис. 1—4, причем содержание добавленного компонента в механических смесях выражено в эффективной степени заполнения, которая имела бы место при адсорбции этого компонента на поверхности носителя**.

---

* Методика определения восприимчивости описана в предыдущей работе [16]. Измерения производились при помощи магнитных весов системы Н. Н. Озерецковского.

** Для сравнения хода восприимчивости у адсорбционных систем и механических смесей необходимо подобрать вещество, которое удовлетворяло следующим требованиям: 1) обладало достаточной магнитной восприимчивостью, чтобы его небольшая примесь к носителю, отвечающая степени заполнения порядка тысячных долей, сообщала образцу измеряемый добавочный момент; 2) было растворимо в подходящем растворителе; 3) не изменялось химически при адсорбции; 5) могло быть получено в достаточно чистом виде.

В качестве такого вещества особенно пригоден $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, обладающий достаточно высокой восприимчивостью $\chi_{\text{вещ}} = 46{,}5 \cdot 10^{-6}$ (на 1 г) и другими подходя-

Сопоставление смешанных систем приводит к определенному выводу: чем больше восприимчивость добавленного вещества («добавки»), тем меньше отступление от аддитивности и тем ближе $\chi_{\text{вещ. в смеси}}$, вычисленное по уравнению (7), к восприимчивости добавки в индивидуальном состоянии (табл. 1 и 2)*.

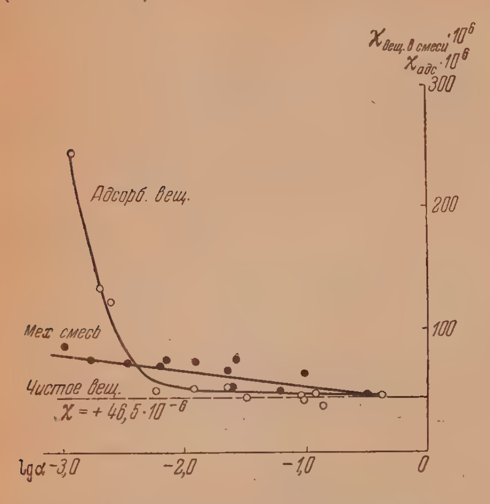


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости адсорбированного и смешанного вещества от степени заполнения носителя (α и $\alpha_{\text{эфф}}$).

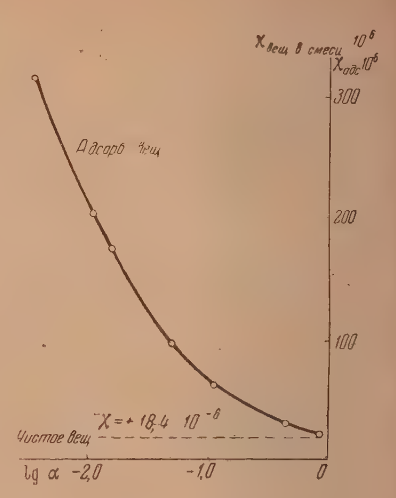


Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости $\chi_{\text{адс. вещ.}} \left[\frac{\text{Ni }(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{\text{уголь}}\right]$ от степени заполнения

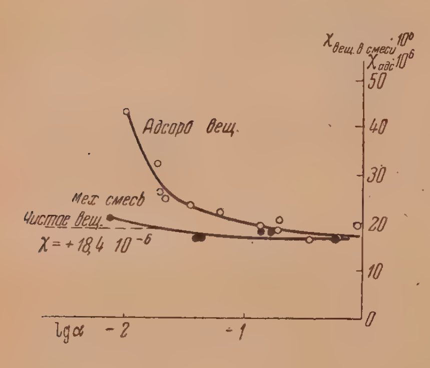


Рис. 3. Зависимость магнитной восприимчивости адсорбированного и смешанного вещества от степени заполнения носителя (α и $\alpha_{\text{эфф.}}$). Система: $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$— силикагель]

щими характеристиками. Адсорбция $CoCl_2$ силикагелем велась из растворов метилового спирта (для предотвращения гидролиза). После адсорбции образец освобождался путем сушки от метилового спирта и адсорбированный $CoCl_2$ на силикагеле (синего цвета) помещался в слегка влажную атмосферу до возврата им кристаллизационной воды (переход в розовую форму). Аналогично приготовлялись и образцы адсорбированного $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Механическая смесь $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ + силикагель и другие смеси готовились непосредственно в пробирке для магнитных измерений путем отвешивания нужного количества хлорида кобальта на микровесах и его тщательного смешения с носителем (в пробирке же). Взятые для измерения пробы из значительных количеств смеси нужного среднего состава не давали воспроизводимых результатов из-за трудности осуществления равномерного распределения добавки во всей массе. Образцы катализаторов Pt на SiO_2 и Al_2O_3 и др. перед магнитным измерением откачивались в вакууме.

* В этих таблицах и в дальнейшем парамагнитные величины восприимчивостей даются без знака (подразумевается +), диамагнитные — со знаком минус.

Разница между адсорбционными системами $\frac{(\text{вещество})_{\text{адс}}}{\text{носитель}}$ и механическими смесями [вещество + носитель] демонстрируется сопоставлением кривых $\chi_{\text{адс. вещ}}$ по степени заполнения для систем: [Pt чернь — силикагель], [$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ — силикагель] и [$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ — силикагель].

Таблица 1

Механические смеси: [(носитель + добавленное вещество)]

Добавленное вещество	Носитель	$\chi_{\text{носит.}} \cdot 10^{-6}$	Эффективная степень заполнения $\alpha_{\text{эфф}}$	$\chi_{\text{вещ. в смеси}} \cdot 10^{-6}$	$\chi_{\text{ч. вещ.}} \cdot 10^{-6}$	$\frac{\chi_{\text{вещ. в смеси}}}{\chi_{\text{ч. вещ.}}} = f$
Железо (крист.)	Уголь	—0,107	0,002	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	1,0
Гематит (крист.)	Силикагель	—0,380	0,0012	166	172	0,97
			0,0032	156		0,91
			0,0110	149		0,87
			0,0164	200		1,16
			0,0698	211		1,23
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (крист.)	Силикагель	0,380	0,0011	87,7	46,5	1,89
			0,0018	78,5		1,69
			0,0035	73,0		1,57
			0,0063	72,0		1,55
			0,0072	77,4		1,67
			0,0106	73,3		1,58
			0,0224	67,2		1,45
			0,0239	55,3		1,19
			0,0260	74,9		1,61
			0,0605	49,6		1,07
			0,0800	65,1		1,40
			0,3290	47,3		1,02
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (крист.)	Силикагель	—0,380	0,0077	21,0	18,4	1,14
			0,0400	16,2		0,88
			0,0430	16,6		0,90
			0,1373	18,4		1,00
			0,1737	18,1		0,98
			0,6340	16,5		0,90
Pt (чернь)	Силикагель I	—0,200	0,0046	37,8	1,0	37,8
			0,0121	18.6		18,6
			0,0166	11,4		11,4
			0,0167	11,4		11,4
			0,0204	11,2		11,2
			0,0335	10,0		10,0
			0,0415	11,2		11,2
			0,0695	8,33		8,33
			0,1075	5,14		5,14

В случае сильного парамагнетика,— хлористого кобальта,— адсорбционный слой до степени заполнения $\alpha \sim 0{,}01$ дает точное совпадение восприимчивости адсорбированной соли с чистым веществом: $\chi_{\text{адс, вещ.}} = \chi_{\text{ч. вещ.}} = 47 \cdot 10^{-6}$. При меньших степенях заполнения начинается резкий рост восприимчивости адсорбированного вещества. Для более сла-

Таблица 2

Адсорбционные системы: $\left[\frac{\text{адсорбированное вещество}}{\text{носитель}}\right]$

Адсорбированное вещество	Носитель	$\chi_{\text{носит.}} \cdot 10^{-6}$	Степень заполнения α	$\chi_{\text{адс. вещ.}} \cdot 10^{-6}$	$\chi_{\text{ч. вещ.}} \cdot 10^{-6}$	$\frac{\chi_{\text{адс. вещ.}}}{\chi_{\text{ч. вещ.}}} = f$
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	Силикагель	—0,380	0,0012	246	46,5	5,20
			0,0020	137		2,95
			0,0025	126		2,70
			0,0059	50,5		1,09
			0,0122	53,0		1,14
			0,0145	53,0		1,14
			0,0388	44,4		0,95
			0,0643	44,5		0,96
			0,0695	43,0		0,93
			0,1210	49,5		1,07
			0,1400	36,6		0,79
			0,4180	46,5		1,00
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Уголь	—0,107	0,0006	347	18,4	18,9
			0,0035	318		17,3
			0,0105	205		11,2
			0,0159	176		9,57
			0,0496	95,9		5,21
			0,1060	61,4		3,34
			0,4530	28,5		1,55
			0,8600	21,2		1,15
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Силикагель	—0,380	0,0102	42,5	18,4	2,31
			0,0191	32,2		1,75
			0,0205	26,4		1,43
			0,0226	24,5		1,33
			0,0362	23,8		1,29
			0,0631	22,1		1,20
			0,141	19,4		1,05
			0,195	18,2		0,99
			0,206	20,7		1,12
			0,336	16,4		0,89
			0,620	16,8		0,91
			0,892	19,5		1,06
Pt	Силикагель I	—0,200	0,000083	1735	1,0	1735
			0,00083	438		438
			0,0017	272		272
			0,0033	163		163
			0,0042	149		149
			0,0075	96,5		96,5
			0,1000	8,00		8,00
Pt	Алюмогель II	+0,390	0,0001	36000	1,0	36000
			0,0010	5130		5130
			0,0020	1420		1420
			0,0030	1075		1075
			0,0040	1790		1790
			0,0050	1460		1460
			0,0060	1300		1300

Таблица 2 (продолжение)

Адсорбированное вещество	Носитель	$\chi_{носит.} \cdot 10^{-6}$	Степень заполнения α	$\chi_{адс.\ вещ.} \cdot 10^{-6}$	$\chi_{ч.\ вещ.} \cdot 10^{-6}$	$\frac{\chi_{адс.\ вещ.}}{\chi_{ч.\ вещ.}} = f$
Pt	Алюмогель I	+0,629	0,0001 0,0017 0,0035 0,0052	7110 735 360 254	1,0	7110 735 360 254
Fe *	Уголь	—0,107	0,000052 0,0053 0,86	3[illegible]000 6000 450	178,0 **	185 33,7 2,53

* Данные по железу опубликованы в предыдущей статье [16]. Поэтому здесь приведены только три значения: для больших, средних и малых заполнений.

** Это — теоретическая величина восприимчивости 1 г атомарного железа.

бого парамагнетика — нитрата никеля (рис. 2) совпадение $\chi_{адс.\ вещ.}$ и $\chi_{ч.\ вещ.}$ достигается при заполнениях, лишь близких к мономатомарному

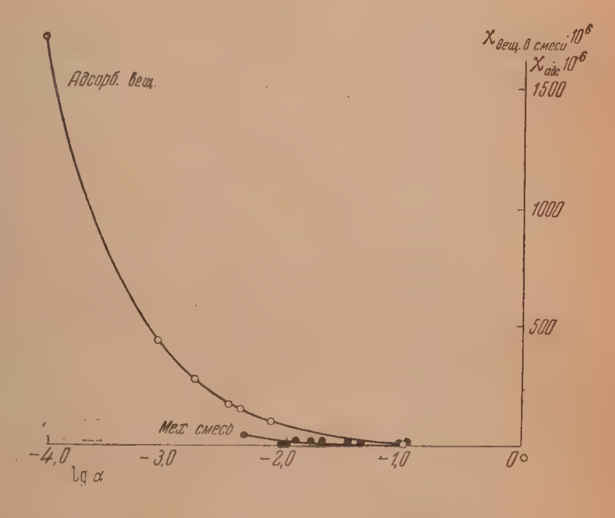


Рис. 4. Зависимость магнитной восприимчивости адсорбированного и смешанного вещества от степени заполнения носителя (α и $\alpha_{эфф.}$). Система: [Pt — силикагель]

($\alpha = 0,86$); ниже $\alpha \sim 0,8$ начинается быстрый рост $\chi_{адс.\ вещ.}$ Для еще более слабого парамагнетика — платины, даже при 10 вес. % платины на силикагеле восприимчивость $\chi_{адс.\ Pt}$ оказывается еще в 8 раз выше $\chi_{ч.\ Pt}$, а при бо́льших разведениях восприимчивость адсорбированной платины [рассчитанная на 1 г по уравнению (7)] достигает огромной величины — до $36\,000 \cdot 10^{-6}$ (!) (на алюмогеле II, см. табл. 2).

Механические смеси всюду идут значительно ниже адсорбционных систем и, кроме платины, показывают лишь небольшое возрастание удельной восприимчивости добавки с разведением смеси.

Таким образом, можно констатировать следующее общее явление: **разведенные адсорбционные слои парамагнети-**

ков на слабо магнитных носителях обладают резко повышенным парамагнетизмом. На некоторых носителях, например на алюмогеле II, этот эффект настолько резок, что измеренная восприимчивость разведенных слоев платины оказывается в несколько раз выше суммарной восприимчивости носителя и чистого металла (табл. 3).

Таблица 3

Pt / алюмогель II

Степень заполнения α	Весовой % g	Измеренная восприимчивость $\chi_{катал.} \cdot 10^6$	Аддитивная восприимчивость $[\chi_{носит.} + 10^{-2} \cdot g\chi_{ч.\ Pt}]$
0 (чистый носитель)	0	0,39	0,39
0,0001	0,0083	3,41	0,39008
0,001	0,083	4,63	0,3908
0,004	0,33	6,30	0,393
0,005	0,42	6,94	0,394
0,006	0,50	6,88	0,395
∞ (чистая платина)	100	1,0	1,0

Этот эффект особенно резко проявляется у адсорбированных металлов (Pt, Fe). Для разведенных слоев железа и платины ($\alpha \approx 0{,}001$) на носителях их граммовая восприимчивость в адсорбированном состоянии от 200 до 30 000 раз превышает восприимчивость этих металлов*. Весьма существенно, что адсорбированное железо в разведенных слоях ведет себя не только качественно, но и количественно вполне аналогично типичному парамагнитному металлу — платине. На алюмогеле II рост парамагнетизма платины даже больше, чем у железа. В дополнение к материалу, приведенному в нашей предыдущей статье [16], это с новой и весьма убедительной стороны доказывает чисто парамагнитный, т. е. атомный, а не кристаллический характер разведенных адсорбционных слоев железа на носителях**.

Хотя некоторое повышение удельного парамагнетизма свойственно и разведенным механическим смесям, но количественное и функциональное отличие адсорбционных систем настолько велико***, что аномальное возрастание парамагнетизма в разведенных адсорбционных слоях следует счи-

---

* Для платины взята восприимчивость в металлическом состоянии, для железа — в атомном, чтобы исключить эффект ферромагнетизма.

** Обнаруженный эффект аномального парамагнетизма разведенных слоев еще раз показывает ошибку М. И. Темкина и С. Л. Кипермана [22], пытавшихся судить о пара- или ферромагнетизме разведенных слоев железа на основании абсолютной величины вычисленной удельной восприимчивости. Мы не предполагаем, чтобы эти авторы решились отстаивать в печати свои ошибочные результаты и толкования. Но в дискуссии по этому вопросу на Ломоносовских чтениях в Московском университете (апрель 1952 г.) они пытались утверждать возможность приписывать ферромагнетизм разведенным слоям железа (при независимости их восприимчивости от поля) на основании одной лишь большой величины вычисляемой восприимчивости $\chi_{адс.\ Fe}$.

Приведенные данные с адсорбционными слоями платины окончательно лишают эти попытки научной обоснованности.

*** Сравнение восприимчивости адсорбированного нитрата никеля на угле и силикагеле демонстрирует сильную зависимость магнитных свойств адсорбционных слоев от природы носителя.

тать за особое и самостоятельное явление. Возможно, что аномалии разведенных механических смесей также обязаны адсорбционному эффекту, возникающему благодаря адсорбции поверхностных частиц добавляемого вещества на носителе.

При всяком явлении, связанном с резким усилением магнитных свойств, прежде всего нужно исключить возможность загрязнения образца ферромагнитными примесями. Сама методика приготовления катализаторов* (аналогичная описанной в наших статьях [3], [10] [23—25]) в пределах возможных предосторожностей, исключала загрязнения катализаторов. Отсутствие таких примесей доказывается следующими опытами:

а) Пустые носители не показывают аномального парамагнетизма (они бывают и пара- и диамагнитны), хотя они подвергались всем тем же операциям, что и катализаторы с тем единственным отличием, что они обрабатывались чистыми растворителями без добавки соответствующих солей (платины, серебра и др.). Следовательно, парамагнитные примеси не могли попадать из применявшихся растворителей.

б) Эти примеси не могли содержаться и в самих солях. Во-первых, тогда восприимчивость росла бы примерно пропорционально заполнению, чего на самом деле нет. Например, в случае силикагеля восприимчивость катализатора с 10% платины (это отвечает заполнению 0,1) практически равна восприимчивости катализатора с 0,7%. Во вторых, восприимчивость разведенных слоев, например на Al_2O_3II, столь велика, что пришлось бы допустить присутствие в наносимых солях неправдоподобно больших ферромагнитных загрязнений. Действительно, чтобы получить восприимчивость на 1 г адсорбированной платины порядка $3 \cdot 10^{-2}$, скажем, за счет примеси магнетита (металлического железа по условиям восстановления быть не могло), потребовалось бы, чтобы эта примесь составляла почти все 100%.

в) Прямые измерения образцов в различных полях показали отсутствие какой-либо зависимости их восприимчивости от поля, т. е. отсутствие ферромагнитных загрязнений (рис. 5).

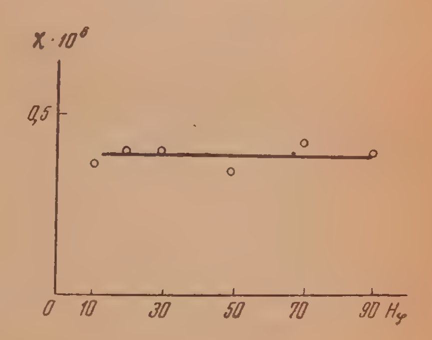


Рис. 5. Магнитная восприимчивость катализатора Pt/SiO_2I ($\alpha = 0{,}0042$; $g = 0{,}42\%$) как функция поля (поле в условных единицах)

Если перечислить восприимчивость разведенных слоев Pt на эффективное число магнетонов Бора**, то получим десятки магнетонов. Ясно, что атомы ни в каких состояниях не могут иметь таких магнитных моментов, и объяснение найденному эффекту нужно искать на иных путях. Это составит предмет дальнейших исследований. Одним из необходимых элементов такого анализа является рассмотрение магнитных свойств смешанных систем.

Здесь же, не входя в углубленное рассмотрение вопроса, можно констатировать, что ланжевеновский «парамагнитный газ» в разведенных адсорбционных слоях, повидимому, радикально меняет свои свойства, обнаруживая резкое возрастание суммарного магнитного момента. Это эквивалентно резкому снижению тепловой дезориентации спинов адсорби-

* Платина на силикагеле и алюмогеле готовилась адсорбцией из водных растворов тетрааммиаката платины с последующей сушкой и восстановлением водородом при 300° С. Адсорбция была практически полной. Серебро на $BaSO_4$, $BaCO_3$ и угле готовились пропитыванием носителей водными растворами $AgNO_3$, слегка подкисленными азотной кислотой с последующим медленным испарением растворителя и восстановлением водородом. В качестве растворителя применялся тридестиллат. Аналогично (методом пропитки) растворами и в тщательно очищенном метиловом спирте готовились хлорид кобальта и нитрит никеля на силикагеле и угле.

** Допустив для изученных парамагнетиков справедливость закона Кюри.

рованного «парамагнитного газа» или, что то же, увеличению ориентационного эффекта в разведенных слоях. Однако этот ориентационный эффект должен иметь совсем другую природу, чем обменные силы в ферромагнетиках, так как сами величины восприимчивостей в сотни и тысячи раз ниже, чем у ферромагнетиков, и не зависят от напряженности поля. Поэтому описанные аномальные магнитные свойства разведенных слоев можно обозначить как «сверхпарамагнетизм»*.

Парамагнетизм разведенных адсорбционных слоев диамагнетика — серебра

Изложенные данные по аномальному парамагнетизму разведенных слоев Pt и Fe относились к пара- и ферромагнитным металлам. Было существенно установить, как меняются магнитные свойства диамагнитного металла в разведенных адсорбционных слоях. В качестве объекта было выбрано серебро, обладающее диамагнетизмом в металлическом и ионном состояниях и парамагнетизмом в атомном. Резкое различие в магнитных свойствах кристаллического и атомарного серебра открывало важную возможность установить магнитным методом физическое состояния каталитически-активных слоев серебра на носителях, аналогично тому, как ранее было установлено атомное состояние адсорбционных слоев железа (по исчезновению ферромагнетизма) [16].

В качестве носителей были использованы уголь, сульфат бария и карбонат бария. Параллельно с измерением магнитной восприимчивости слоев серебра** изучалась их каталитическая активность (по разложению перекиси водорода).

Полученные результаты представлены на рис. 6, 7 и 8.

Основным и важнейшим результатом является появление на всех носителях отчетливого парамагнетизма серебра в разведенных слоях. При сгущении слоя парамагнитная форма серебра переходит в обычную слабо диамагнитную, свойственную кристаллическому серебру. На сахарном угле этот переход совершается при 0,7 весовых % серебра; на сульфате бария — при 0,6 весов. %***. Так как не существует никакой другой парамагнитной формы серебра, кроме атомарной, то полученные данные дают однозначное доказательство того, что каталитически-активные слои серебра состоят не из кристаллов, а из атомных ансамблей различной сложности: (Ag_1), (Ag_2), (Ag_3) и т. д. Отсюда следует, что парамагнетизм разведенных слоев нужно считать обусловленным, в первую очередь, достаточно элементарными атомными ансамблями серебра перечисленного типа, фиксированными в миграционных ячейках носителя. Теория активных ансамблей дает возможность вычислить число одноатомных, двухатомных и т. д. ансамблей при данной степени заполнения поверхности α и данном

---

* Какие-либо чисто химические объяснения аномального парамагнетизма разведенных слоев не кажутся вероятными. Можно было, например, предполагать, что восстановление адсорбированной платины водородом на силикагеле и алюмогеле химически изменяет эти носители, приводя к частичному восстановлению их поверхностного слоя. Но, во-первых, восстановление Al_2O_3 и SiO_2 при 200° вряд ли возможно даже на поверхности; во-вторых, это восстановление могло бы дать количество восстановленного материала, соизмеримого с самой платиной, т. е. крайне незначительное; в-третьих, нет оснований считать, что при таком восстановлении могут получиться продукты с огромным парамагнетизмом. Против такого объяснения говорит общий характер явления, наблюдающегося на всех изученных носителях и парамагнетиках. Некоторые системы (вроде $CoCl_2/SiO_2$, $Ni(NO_3)_2$/ уголь) вообще не подвергались никаким химическим операциям кроме сушки, другие — Fe/уголь, Ag/уголь — содержат восстановительно-неизменяемый носитель.

** После адсорбции на носителях серебро восстанавливалось водородом до металлического состояния.

*** На $BaCO_3$ перехода серебра в диамагнитную форму не наблюдается даже при больших заполнениях. Этот случай будет обсужден особо.

размере области миграции p. Именно, доля нанесенных атомов, входящих в состав n-атомного ансамбля, будет

$$\gamma_n = \frac{(p\alpha)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-p\alpha}. \tag{11}$$

Важной особенностью этого уравнения является то, что для вычисления γ_n не требуется знания абсолютных значений p и α, которые могут быть

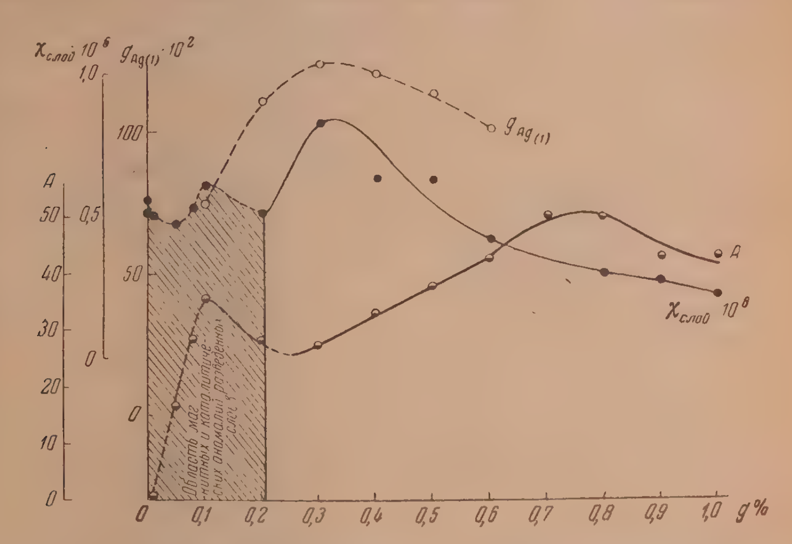


Рис. 6. Каталитическая активность A, магнитная восприимчивость $\chi_{слой}$ и содержание атомарного серебра g_{Ag_1}, как функции степени заполнения носителя. Система: $Ag/BaCO_3$

выражены в каких угодно условных (но, разумеется, одинаковых) единицах. Например, α может быть выражено в процентном содержании наносимого вещества в катализаторе g. Для этого случая количество грамм вещества, находящегося в состоянии n-атомных ансамблей, определится

$$g_n = 10^{-2} \cdot g\gamma_n = 10^{-2} \frac{g\,(p'\,g)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-(p'g)} \tag{12}$$

(где p' — величина области миграции в условных единицах, отвечающих весовым процентам наносимого вещества). Если граммовые восприимчивости одно-, двухатомных и т. д. ансамблей серебра будут χ_{Ag_1}, χ_{Ag_2}, χ_{Ag_3}, и т. д., то измеряемая граммовая восприимчивость адсорбированного серебра при содержании g % выразится

$$\chi_{адс.\,Ag} = ge^{-p'g} [\chi_{Ag_1} + (p'g)\,\chi_{Ag_2} + \cdots] \cdot 10^{-2}. \tag{13}$$

В общем виде это уравнение нерешимо. Но так как есть веские основания считать, что укрупнение ансамблей серебра должно приводить к резкому уменьшению их магнитного момента из-за взаимной компенсации спинов, то с достаточным приближением можно положить $\chi_{Ag\,i>1} \approx 0$, и парамагнетизм разведенных слоев отнести практически целиком за счет одноатомных ансамблей (Ag_1).

Количество серебра, находящегося в таких ансамблях (т. е. в моноатомарном состоянии), при процентном содержании g выразится

$$g_{Ag_1} \text{(в вес. \%)} = ge^{-p'g}. \tag{14}$$

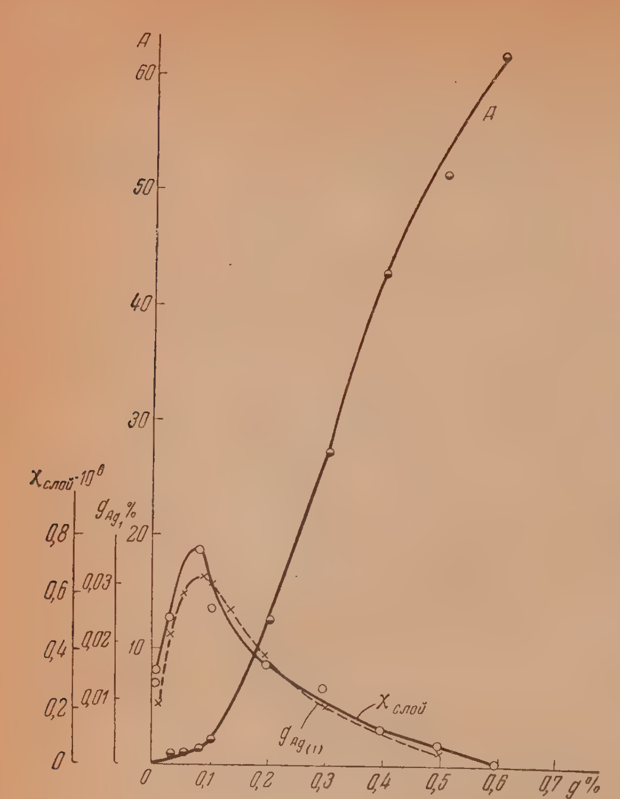


Рис. 7. Каталитическая активность A, магнитная восприимчивость $\chi_{слой}$ и содержание атомарного серебра g_{Ag_1}, как функции степени заполнения носителя. Система: $Ag/BaSO_4$

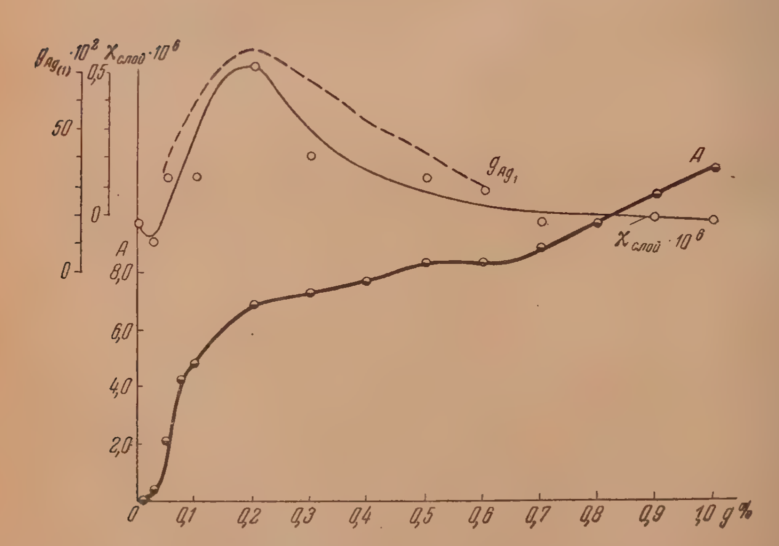


Рис. 8. Каталитическая активность A, магнитная восприимчивость $\chi_{слой}$ и содержание атомарного серебра g_{Ag_1}, как функции степени заполнения носителя. Система: Ag/уголь

Легко видеть, что количество атомарного серебра на носителе, согласно этому уравнению, должно проходить через максимум при $g_{\text{макс}}$, определяемом соотношением:

$$p' g_{\text{макс}} = 1 . \qquad (15)$$

(Для двухатомных ансамблей серебра $p' g_{\text{макс}} = 2$ и вообще для n-атомных $p' g_{\text{макс}} = n$.)

К а к в и д н о и з п р и в е д е н н ы х д а н н ы х, п а р а м а г н и т н а я в о с п р и и м ч и в о с т ь с е р е б р а н а н о с и т е л я х в о в с е х с л у ч а я х, д е й с т в и т е л ь н о, п р о х о д и т ч е р е з м а к с и м у м. Т а к и м о б р а з о м, п е р в о е т р е б о в а н и е т е о р и и о п р а в д ы в а е т с я.

Приняв, что максимум парамагнетизма отвечает максимальному содержанию атомарного серебра, можно по уравнению (15) из $g_{\text{макс}}$ найти p', и, таким образом, вычислить содержание атомарного серебра при всех заполнениях.

Результаты этих расчетов представлены в табл. 4, 5 и 6. Кривые содержания атомарного серебра нанесены на рис. 6, 7, 8 вместе с кривыми

Таблица 4

$Ag/BaCO_3$

$g_{\text{макс}} = 0{,}33\%$; $p' = 3$;

$g_{Ag_1} = g \cdot 10^{-1{,}3 \cdot g}$ (в вес. %)

$g\%$	$g_{Ag_1}\%$	$\chi_{\text{слой}} \cdot 10^{-6}$	$\chi_{\text{адс. Ag}} \cdot 10^{-6}$	$\chi_{\text{адс. Ag}_1} \cdot 10^{-6}$
0,1	0,074	0,615	615	831
0,2	0,110	0,490	245	446
0,3	0,123	0 827	276	673
0,4	0,120	0,729	182	607
0,5	0,112	0,724	145	646
0,6	0,100	0,411	68,5	411
1,0	0,050	0,230	23,0	460
				Среднее 582

Таблица 5

$Ag/BaSO_4$

$g_{\text{макс}} = 0{,}08\%$; $p' = 12$;

$g_{Ag_1} = g \cdot 10^{-5{,}2 \cdot g}$ (в вес. %)

$g\%$	$g_{Ag_1}\%$	$\chi_{\text{слой}} \cdot 10^{-6}$	$\chi_{\text{адс. Ag}} \cdot 10^{-6}$	$\chi_{\text{адс. Ag}_1} \cdot 10^{-6}$
0,01	0,0090	0,296	2960	3300
0,03	0,021	0,489	1630	2330
0,08	0,0[illegible]1	0,710	890	2300
0,1	0,030	0,512	512	1700
0,2	0,018	0,333	166	1850
0,3	0,0082	0,247	82	3000
0,4	0,0033	0,104	26	3150
0,5	0,00125	0,05	10	4000
0,6	—	—0,010	—	
0,8	—	—0,023	—	
5,0	—	—0,087	—	Среднее 2700
10,0	—	—0,134	—	

Таблица 6

Ag/уголь

$g_{макс} = 0{,}2\%$; $p' = 5$;

$g_{Ag_1} = g \cdot 10^{-2{,}2\,g}$ (в вес. %)

g %	g_{Ag_1} %	$\chi_{слой} \cdot 10^{-6}$	$\chi_{адс.\,Ag} \cdot 10^{6}$	$\chi_{адс.\,Ag_1} \cdot 10^{-6}$
0,05	0,04	0.132	264	330
0,1	0,06	0,136	136	227
0,2	0,072	0,519	260	(720)
0,3	0,066	0,212	71	320
0,4	0,052	0,125	31	240
0,5	0,040	0,132	26	330
0,6	0,029	0,090	15	310
0,7	—	—0,020	—	
4,0	—	—0,067	—	
10,0	—	—0,101	—	Среднее 293

восприимчивости слоя. Как видим, эти кривые хорошо повторяют друг друга. Рассмотрение таблиц показывает, что здесь можно говорить не только о качественном, но и о количественном воспроизведении магнитных явлений в разведенных адсорбционных слоях на основе уравнений теории активных ансамблей.

Действительно, из приведенных данных видно, что если восприимчивость слоя отнести ко всему количеству серебра, то величина $\chi_{адс.\,Ag}$ во всех случаях очень сильно — от 4 до 30 раз — падает с увеличением заполнения (или процентного содержания серебра g). Если же $\chi_{слой}$ относить к вычисленному количеству атомарного серебра, то величина восприимчивости $\chi_{адс.\,Ag_1}$ держится вполне устойчиво почти до самой границы перехода серебра в диамагнитную форму.

Величина восприимчивости атомного адсорбированного серебра, как и в случае платины, сильно отличается на разных носителях, но на всех остается аномально большой и по порядку близкой к восприимчивости разведенных слоев платины и железа. Последовательность носителей по величине $\chi_{адс.\,Ag_1}$ такова:

$$BaSO_4 : (\chi_{адс.\,Ag_1} = 2700 \cdot 10^{-6}); \quad BaCO_3\,(582 \cdot 10^{-6}); \text{ уголь: } (293 \cdot 10^{-6}).$$

Эффективные числа боровских магнетонов и здесь аномально велики, составляя от 9 до 26. Таким образом, явление «сверхпарамагнетизма» наблюдается и в случае атомарных адсорбционных слоев серебра.

Парамагнетизм и каталитическая активность разведенных слоев

а) Гидрогенизационная активность и магнитные свойства разведенных слоев платины

Аномальный парамагнетизм разведенных адсорбционных слоев («сверхпарамагнетизм»), несомненно, отражает их особые структурные и энергетические свойства. В случае адсорбционных слоев серебра было показано, что кривые парамагнетизма весьма точно следуют за содержанием атомарного серебра (в виде одноатомных ансамблей Ag_1). Для платины (у которой парамагнитны и кристаллические формы и полиатомные и одноатомные ансамбли) такой анализ неосуществим. Однако существенное отличие в уровнях парамагнетизма платины на разных носителях является указанием на весьма различное состояние адсорбционного слоя на разных подстилках и, естественно, побуждает искать аналогию в действии носителей на магнитные и каталитические свойства разведенных слоев.

Вполне четкая зависимость между парамагнетизмом адсорбционных катализаторов и их каталитической активностью была обнаружена на реакции гидрирования непредельных углеводородов при помощи платины, адсорбированной на разных сортах силикагеля и алюмогеля.

На рис. 9 изображены кривые удельной активности и удельной восприимчивости (на 1 г) $\chi_{адс.\ Pt}$, для изученных катализаторов.

Подробный анализ кривых удельной активности дается в работе А. Н. Мальцева, посвященной природе активных центров гидрогенизации простых двойных и сопряженных связей. Он показывает, что гидрогенизация этиленовых и сопряженных связей идет на двух типах активных центров: во-первых, на нормальных двухатомных платиновых ансамблях (Pt_2), которые были найдены для всех гидрогенизационных процессов; эти ансамбли образуются на всей поверхности носителя и им отвечают обычные максимумы на кривых удельной активности (рис. 9). Кроме того, гидрирование идет на аномальных одноатомных ансамблях платины, образующихся на особо активных точках носителя; этим центрам отвечает поднимающаяся часть кривой от минимума активности до оси ординат. Эти центры, представляющие комплекс из атома платины и особо активного центра носителя типа $[(Pt_1)\cdot$(носит.)$]$, обладают иной энергией активации, особой кинетикой гидрогенизации и повышенной чувствительностью к ядам. Эти активные места носителя, видимо, связаны с центрами люминесценции.

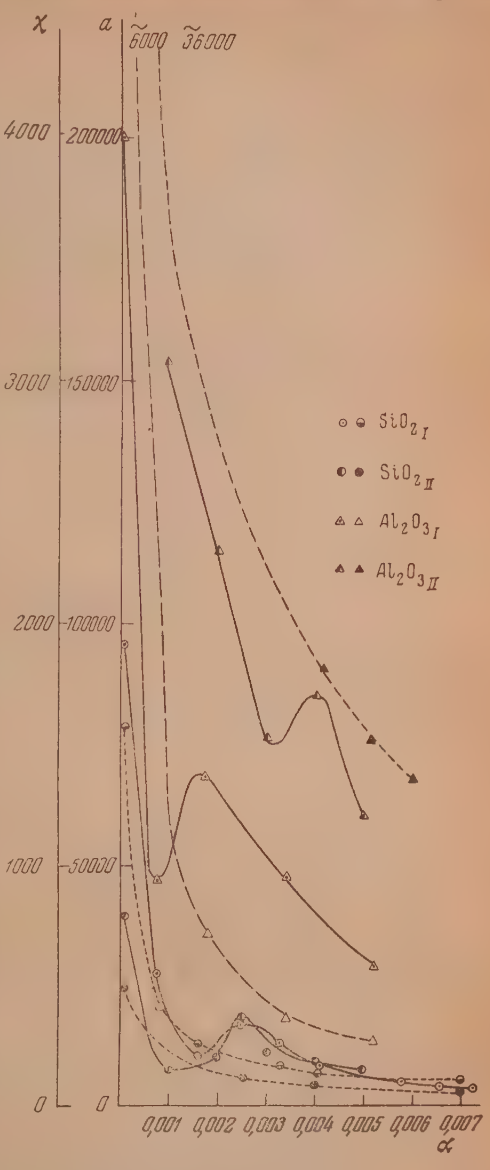


Рис. 9. Удельная гидрогенизационная активность платины a и ее магнитная восприимчивость $\chi_{адс.\ Pt}$ как функции заполнения поверхностей различных носителей. - - - — магнитная восприимчивость на 1 г $\chi_{адс.\ Pt}$; ——— — удельная активность a

На рис. 9 бросается в глаза существование отчетливого и тесного параллелизма между ходом магнитной восприимчивости и каталитической активностью адсорбированной платины. Конечно, нет никаких оснований ожидать прохождения магнитной восприимчивости через те же максимумы, как и активности, так как максимумы активности обусловлены специфическими структурно-энергетическими условиями каталитического процесса, не имеющими аналогии в магнитных явлениях.

Наблюдающаяся симбатность между кривыми активности и восприимчивости заключается прежде всего в общем ходе этих кривых — кривые восприимчивости имеют весьма точно вид усредненных кривых активности, — и, во-вторых, и это главное, в весьма точном следовании уровня магнитной восприимчивости за уровнем каталитической активности. Существенно, что это соответствие между восприимчивостью и активностью выполняется как для нормальных центров гидрирования (Pt_2), так и для особых одноатомных центров $[(Pt_1)_{носит}]$.

При гидрогенизационном катализе слоями платины это соответствие выражено столь отчетливо, что каталитическая активность может быть представлена как практически однозначная функция магнитной восприимчивости (рис. 10). На рис. 10 по оси ординат отложены активности одно-

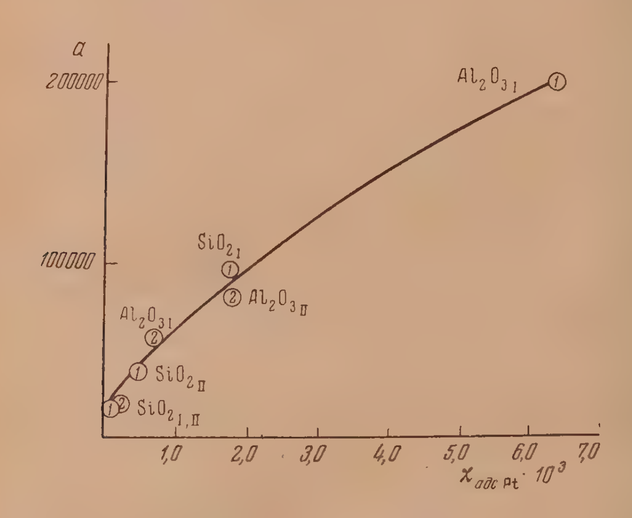


Рис. 10. Гидрогенизационная активность и парамагнетизм платины в разведенных слоях

атомных ансамблей (кружочки с цифрой 1), отвечающие отрезку на оси ординат при $\alpha \to 0$, и активности двухатомных ансамблей, отвечающих максимумам удельной активности* (кружочки с цифрой 2), а по оси абсцисс — соответствующие значения магнитной восприимчивости. Как видно, все активности, Pt_2 и Pt_1 на всех носителях, ложатся практически на одну общую кривую. При этом активность варьирует в 12, а восприимчивость — в 70 раз.

Таким образом, для гидрогенизации этиленовой связи на разведенных слоях платины выполняется правило: чем выше парамагнетизм слоя, тем выше его гидрогенизационная активность**.

---

* Согласно сказанному выше [уравнения (9), (10)], для процессов, идущих на одинаковых ансамблях, $a_{макс}$ непосредственно отражает активность ансамбля.

** Это правило не нужно понимать в том смысле, что высокий парамагнетизм катализатора является достаточным условием его гидрогенизационной активности (как, например, в случае орто- и пара-превращения водорода).

Необходимым условием гидрогенизационного катализа является наличие ансамблей нужного строения с нужными энергиями связи. Парамагнетизм же таких ансамблей является важным фактором, усиливающим их активность. Повидимому, роль природы носителей в катализе тесным образом связана с уровнем парамагнетизма активных ансамблей на этих носителях.

б) Каталазная активность адсорбционных слоев серебра и их магнитные свойства

Выше было установлено, что кривые парамагнетизма разведенных слоев серебра являются кривыми содержания атомарного серебра в форме парамагнитных одноатомных ансамблей (Ag_1).

Если бы эти же атомные ансамбли являлись основной каталитически-активной формой серебра при распаде перекиси, то кривые общей активности шли бы симбатно с кривыми парамагнетизма. Однако для кристаллических носителей ($BaSO_4$, $BaCO_3$) это не имеет места.

Для случая серебра на $BaSO_4$ кривая парамагнетизма (т. е. содержания Ag_1) идет явно антибатно кривой активности. Это означает, что Ag-атомы на сульфате бария являются каталазно-неактивными (или очень слабо активными) и активность слоя обязана более сложным ансамблям.

Действительно, если отложить активность $Ag/BaSO_4$ по величине $g - \sum_{1}^{2} g_{Ag_n}$, выражающей количество серебра в форме полиатомных ансамблей с $n > 2$, то получается весьма хорошая линейная зависимость (рис. 11). Это показывает, что активность серебра на сульфате бария обязана некоторому спектру полиатомных ансамблей серебра — выше (Ag_2). Одноатомные же и двухатомные ансамбли практически неактивны. Активность 1% серебра в виде таких полиатомных ансамблей на $BaSO_4$ составляет ~110 (в условных единицах). Вывод об активности именно полиатомных ансамблей серебра на $BaSO_4$ подтверждается анализом кривой активности методом теории ансамблей. Максимум удельной активности (весьма плоский, что указывает на то, что он свойствен не какой-либо одной структуре, а спектру структур) лежит при $g_{макс} = 0{,}4\%$; величина же области миграции (в тех же единицах) из магнитной кривой равна 12. Так как для максимума удельной активности $n = p'g_{макс} + 1$, то эффективное число атомов в активном ансамбле серебра на сульфате бария равно 6.

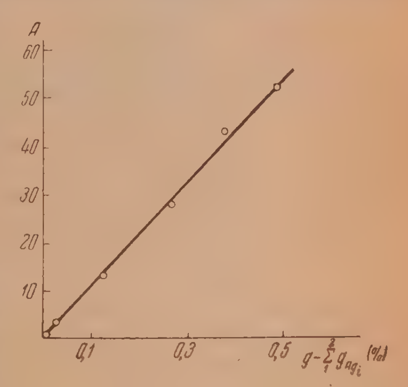


Рис. 11. График каталитической активности полиатомных ансамблей серебра (Ag_3 и выше) на $BaSO_4$

Серебро на карбонате бария дает два максимума активности, из которых ни один не совпадает с максимумом восприимчивости. Первый острый максимум не связан с образованием каких-либо ансамблей серебра, так как он лежит при слишком больших разведениях слоя. Он имеет явно вторичную природу и совершенно отчетливо связан с аномальным ходом восприимчивости в той же области. Следует заметить, что в сильно разведенных слоях, когда количество наносимого вещества становится соизмеримым с числом активных мест самого носителя, часто наблюдаются различные каталитические аномалии (см., например, выше об активности одноатомных гидрогенизационных ансамблей платины при больших разведениях). Второй максимум лежит при $g = 0{,}75\%$, т. е. заметно правей максимума восприимчивости (0,45%). Воспользовавшись величиной $p' = 3$, найденной из магнитной кривой, определим активный ансамбль, отвечающий максимуму активности слоя:

$$n - 0{,}75 \cdot 3 = 2{,}25$$

Таким образом, согласно магнитным данным, нормальным активным ансамблем на $BaCO_3$ является серебряный дуплет (Ag_2).

Этот вывод можно точно проверить, определив n и p' из кривой активности по уравнению [логарифмированное уравнение (5)]:

$$\ln A/g^n = \ln A^\circ - p'g. \qquad (16)$$

Если значение n взято правильно, то величина $\mathrm{Ln}\,\frac{A}{g^n}$, отложенная по g, должна дать прямую, а тангенс ее наклона — величину p'.

Рис. 12 показывает, что линейность функции (16) весьма точно выполняется именно при $n=2$, а тангенс дает величину $p'=2{,}7$, количественно совпадающую с найденной из кривой парамагнетизма ($p=3$).

Таким образом, формой активного серебра в разведенных слоях на $BaCO_3$ являются двухатомные ансамбли (Ag_2). Это — простейшая и наиболее активная каталазно-деятельная структура серебра на карбонате бария. Но это, несомненно, не единственная активная структура, так как после максимума активность не падает, а начинает снова возрастать, что указывает на образование в более концентрированных слоях новых активных структур более сложного строения. Активность 1% серебра в виде двухатомных ансамблей на $BaCO_3$ составляет 240.

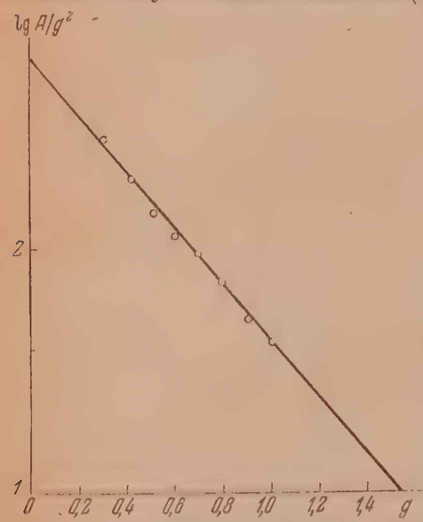


Рис. 12. Определение активного ансамбля и область миграции для $Ag/BaCO_3$ из данных каталитической активности $p=2,7$; $n=2$

Аналогичный расчет величины p' из кривой активности оказывается возможным также для угля. В противоположность кристаллическим носителям, не дающим соответствия кривых активностей и восприимчивости (т. е. атомизации серебра), на угле имеется явный параллелизм в ходе этих кривых до максимума атомизации. Наличие уплощенного участка на кривой A вместо максимума объясняется тем, что кроме основной активной структуры (Ag_1), полиатомные, в частности, двухатомные ансамбли серебра также обладают некоторой активностью, которая сказывается при бо́льших заполнениях. Начальный же участок кривой приблизительно до $g=0{,}3-0{,}4$ достаточно точно отображает активность атомарного серебра на угле. При значительных разведениях слоя на угле также наблюдаются каталитические и магнитные аномалии, поэтому для расчета пригоден участок $g=0{,}08-0{,}4\%$. На рис. 13 дан график удельной активности a по g, характерный для одноатомного ансамбля; это же подтверждается линейным видом функции $\lg a$ по g. Из наклона этой прямой можно независимым путем найти область миграции, которая (в условных единицах) получается равной 3,5. Эта величина хорошо согласуется со значением, полученным из кривой магнитной восприимчивости — 5 (вообще величина p' из активности должна быть несколько ниже, чем из восприимчивости, так как активность более сложных ансамблей уменьшает наклон прямой). Активность 1% атомарного серебра (Ag_1) на угле составляет 80 (серебро в виде двухатомных ансамблей также обладает некоторой активностью, приблизительно в 4—5 раз меньшей).

Полученное количественное согласие в величинах областей миграции p', вычисленных из таких совершенно различных явлений, как каталитическая активность слоя и его магнитные свойства, является веским доказательством правильности основных физических положений теории активных ансамблей и ее математического аппарата.

Если сопоставить активности простейших каталазно-деятельных ансамблей (r_{Ag_n}) на носителях, значительно отличающихся магнитной восприимчивостью, но обладающих близкими активными ансамблями (Ag_1) и (Ag_2), а именно на угле и карбонате бария, то из приведенных данных (ср. рис. 6 и 8) можно ясно видеть, что в данном случае величины парамагнетизма и каталазной активности идут параллельно: на угле: $r_{Ag_1} = 80$ и среднее $\bar{\chi}_{слой} = 0{,}16 \cdot 10^{-6}$; на $BaCO_3$: $r_{Ag_2} = 240$ и среднее $\bar{\chi}_{слой} = 0{,}60 \cdot 10^{-6}$.

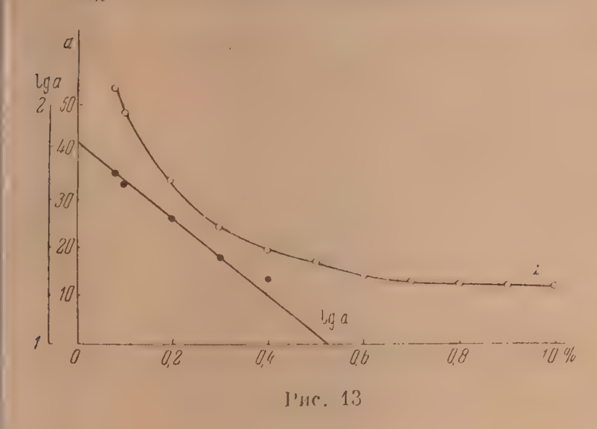


Рис. 13

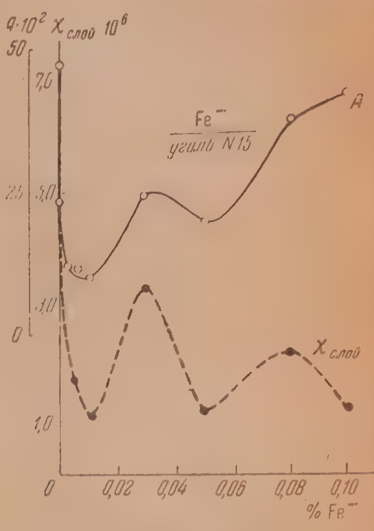


Рис. 14. Каталазная активность и парамагнетизм Fe^{+++} в сильно разведенных слоях на угле

Отсюда

$$\text{для угля: } \frac{r_{Ag_1}}{\chi_{слой}} = 500 \cdot 10^{16}; \quad \text{для } BaCO_3: \frac{r_{Ag_2}}{\chi_{слой}} = 400 \cdot 10^{16}.$$

На уголь: $BaSO_4$ активные ансамбли настолько сложны, что сопоставление становится уже затруднительным.

Магнитные и каталитические явления в очень разведенных слоях

Мы уже отмечали выше отчетливый параллелизм в аномальном ходе каталитической активности и восприимчивости в очень разведенных слоях серебра на $BaCO_3$ (рис. 6). Подобное соответствие магнитных и каталитических свойств разведенного слоя не представляет случайное и единичное явление. На рис. 14 приведены кривые активности (распад H_2O_2) и восприимчивости для очень разведенных слоев Fe^{+++} на угле (чтобы получить степень заполнения, нужно весовой процент железа разделить $\sim$ на 20)*.

* Вообще:

$$g\,(\text{вес. } \%) = \frac{S\,[A]}{\sigma \cdot 6 \cdot 10^{21}} \cdot \alpha. \tag{17}$$

К а к в и д н о, к а т а л и т и ч е с к а я а к т и в н о с т ь с л о я с и м б а т н о с л е д у е т з а м а г н и т н о й в о с п р и и м ч и в о с т ь ю.

На рис. 15 дан пример сопряженного хода этих величин для случая смешанного катализатора:

$$\frac{0{,}1\%\ Ag + x\%\ Fe^{+++}}{\text{уголь}}.$$

Количество серебра оставалось постоянным (0,1%), количество ионов железа возрастало.

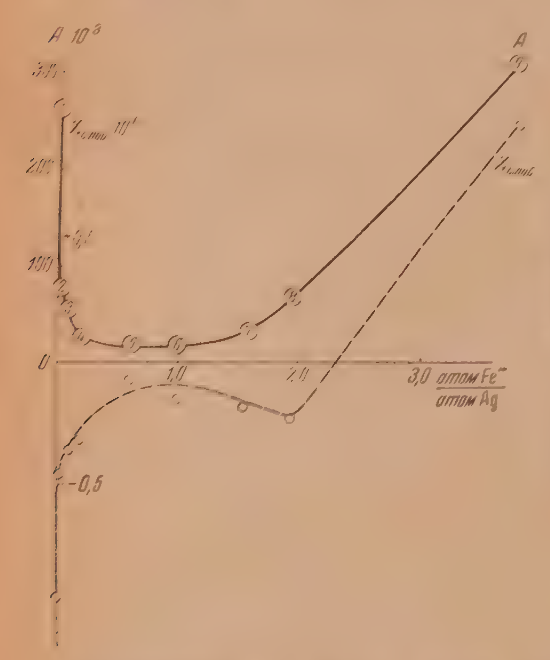


Рис. 15. Действие Fe^{+++} на каталитические и магнитные свойства разведенного слоя серебра на угле. 1 уголь + 0,1% вес. Ag. 2 — + 0,0005% Fe^{+++}; 3 + 0,005% Fe^{+++}; 4 + 0,01% Fe^{+++}; 5 — + 0,03 Fe^{+++}; 6 + 0,05% Fe^{+++}; 7 + 0,08% Fe^{+++}; 8 + 0,1% Fe^{+++}; 9 + 0,2% Fe^{+++}

Образцы с 2 по 9 получаются в результате добавления соответствующего количества Fe^{+++} к образцам уголь + 0,1% вес. Ag

До отношения $\frac{\text{атом Fe}}{\text{атом Ag}} = 1{,}5$ кривые активности и восприимчивости представляют почти точное обратное зеркальное отображение друг друга. Дальше они идут параллельно. В этом примере интересно крайне резкое действие «следовых» количеств железа и на каталитическую активность и на магнитную восприимчивость катализатора: уже первые 0,0005% железа, т. е. $^{1}/_{200}$ мг на 1 г носителя (!) 3 раза снижают активность катализатора и почти вдвое (на $0{,}420\cdot10^{-6}$) уменьшают его диамагнитную характеристику. При эквиатомарном соотношении железа и серебра каталитическая активность и диамагнетизм образца проходят через минимум. Начиная приблизительно с отношения $\frac{\text{атом Fe}}{\text{атом Ag}} = 1{,}5 - 2$, начинается рост активности и восприимчивости, свойственный ионам железа на угле.

Особое каталитическое действие микродоз тяжелых металлов в адсорбционных слоях было описано в наших работах [23], а также в исследованиях И. А. Зубовича, выполненных в Ярославском технологическом институте [24]. Приведенный пример замечателен тем, что он обнаруживает **р е з к и й м а г н и т н ы й э ф ф е к т и м е н н о т е х к р а й н е н е з н а ч и т е л ь н ы х «с л е д о в ы х» к о л и ч е с т в т я ж е л о г о м е т а л л а — п о р я д к а с о т ы х м и л л и г р а м м а н а г р а м м к а т а л и з а т о р а, — к о т о р ы е п р о я в л я ю т с о в е р ш е н н о о с о б о е к а т а л и т и ч е с к о е д е й с т в и е.**

В наших работах по особому действию микродоз тяжелых металлов и ростовых веществ на адсорбционные катализаторы [23, 25] отмечалась явная аналогия этих явлений с каталитическими процессами в живом веществе.

Приведенный в настоящей статье материал по магнитному анализу разведенных адсорбционных слоев указывает на большую эффективность использования магнитных методов для изучения как адсорбционно-каталитических, так, вероятно, и био-каталитических систем.

Основной материал настоящего исследования был обсужден при его изложении. В заключение остановимся на одном вопросе, не затронутом ранее — о зависимости между магнитными свойствами носителей и их влиянием на каталитические свойства адсорбированных на них активных ансамблей. Ниже изображены два ряда носителей по возрастающей активности адсорбированных на них ансамблей платины и серебра. В скобках приведены магнитные восприимчивости на 1 г носителя.

Гидрогенизация на адсорбционных слоях платины

Порядок активности:

алюмогель II > алюмогель I > силикагель I ≈ силикагель II.

Восприимчивость:

$$\chi_{носит} \cdot 10^6 \quad (+0{,}390) \quad (+0{,}629) \quad (-0{,}200) \quad (-0{,}118)$$

Разложение перекиси водорода на адсорбционных слоях серебра

Порядок активности:

$$BaSO_4 \approx BaCO_3 > \text{уголь}.$$

Восприимчивость

$$\chi_{носит} \cdot 10^6 \quad (-0{,}349) \quad (-0{,}664) \quad (-0{,}400)$$

В то время как между парамагнетизмом каталитического слоя (особенно платины) и его активностью проявляется отчетливый параллелизм, магнитные свойства самого носителя, повидимому, не стоят в какой-либо определенной связи с активностью ансамблей. Например, с одной стороны парамагнитные алюмогели дают более активные гидрогенизационные катализаторы, чем диамагнитные силикагели; с другой — внутри самих алюмогелей рост парамагнетизма не совпадает с ростом активности, а слегка более активный силикагель I более диамагнитен, чем силикагель II. В случае серебра явному росту парамагнетизма и активности слоев серебра от угля к карбонату бария отвечает, наоборот, некоторое увеличение диамагнетизма носителя.

Вопрос о зависимости между парамагнетизмом ансамблей на разных носителях и их каталитической активностью неразрывно связан с явлением «сверхпарамагнетизма» разведенных слоев и должен анализироваться вместе с ним.

Но, независимо от детальных результатов этого анализа, представляется естественным, что свободная спин валентность ансамбля, показателем которой является сильный парамагнетизм (так же как, например, у свободных радикалов) и его высокая каталитическая активность представляют свойства, тесно связанные друг с другом.

Выводы

1. В настоящей работе исследованы каталитические и магнитные свойства разведенных слоев платины, серебра и еще ряда парамагнетиков на разных носителях как функции заполнения поверхности.

2. Найдено, что все исследованные парамагнетики на всех носителях (Pt/силикагель, Fe/уголь, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$/силикагель, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$/уголь, Ag_1/уголь, $Ag_1/BaSO_4$, $Ag_1/BaCO_3$) обнаруживают в разведенных слоях аномально высокий парамагнетизм («сверхпарамагнетизм»), эквивалентный десяткам боровских магнетонов на атом.

Подобный парамагнетизм не может получаться за счет каких-либо электронных состояний атомов и должен, повидимому, толковаться как результат существенного изменения статистики ланжевеновского «парамагнитного газа» в разведенных адсорбционных слоях.

3. Установлено, что разведенные слои железа на угле в отношении магнитных свойств ведут себя качественно и количественно вполне аналогично парамагнитной платине. Это с новой стороны доказывает чисто парамагнитный, т. е. атомный, а не кристаллический характер этих слоев.

4. Изучена восприимчивость разведенных слоев диамагнитного металла — серебра, на разных носителях (угле, $BaSO_4$ и $BaCO_3$).

Установлено появление в разведенных слоях парамагнитной формы серебра, количество которой проходит через максимум при сгущении слоя. В более концентрированных слоях серебро переходит в обычную диамагнитную форму. Так как для металлического серебра известна лишь одна парамагнитная форма — атомарная*, то этим однозначно доказывается образование атомных ансамблей серебра на носителях в разведенных слоях. Атомарное серебро в разведенных слоях также обнаруживает явление «сверхпарамагнетизма».

5. Найдено, что кривые содержания атомарного серебра количественно подчиняются уравнениям теории активных ансамблей для случая образования одноатомного ансамбля:

$$g_{Ag_1} = g \cdot e^{-p'g}$$

g_{Ag_1} — весовой процент атомарного серебра; g — общий процент серебра на носителе

(p' — величина области миграции в условных единицах; в абсолютных единицах $p = p' \frac{S[A]}{\sigma \cdot 6 \cdot 10^{23}}$ атомных площадей). Показано, что величины областей миграции, определенные из кривых парамагнетизма, хорошо согласуются с теми же величинами, вычисленными из совершенно независимых кривых каталитической активности слоя.

Эти результаты с новой стороны доказывают правильность физических посылок теории активных ансамблей и ее математического аппарата.

6. На примере каталитической гидрогенизации этилена на разведенных слоях платины установлен отчетливый параллелизм между парамагнетизмом этих слоев и их гидрогенизационной активностью: чем выше парамагнетизм слоя платины на носителе, тем выше его гидрогенизационная активность.

Аналогичная связь наблюдается и для каталазной активности слоев серебра. Активность катализаторов, видимо, не связана с магнитными свойствами самих носителей.

---

* В данном случае можно не считаться с возможностью образования парамагнитных ионов Ag_2, получающихся в специальных условиях в кристаллах фтористого серебра.

7. Изучены магнитные и каталитические (каталазные) свойства очень разведенных адсорбционных слоев Fe^{+++}, Ag и их смесей. Установлено, что найденное ранее резкое действие микродоз («следовых» количеств) одного тяжелого металла на каталазно-оксидазную активность другого в адсорбированном состоянии **сопровождается резким изменением магнитных свойств каталитического слоя** под влиянием тех же следовых количеств (порядка $^1/_{200}$ мг на 1 г катализатора).

Отмечена важность подобного явления для исследования каталитических процессов в живом веществе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
20.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Hüttig с сотр., Z. Elektroch., 41, 527, 1935; 44, 571, 1938 и др; S. S. Bhatnagar с сотр., Journ. Ind. Chem. Soc., 18, 350 и др., 1941; J. Turkevich, Journ. Chem. Phys., 12, 345, 1944; S. Turkevich a. Selwood, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 1077, 1941; S. A. Hedwal с сотр., Z. df. Phys. Chem., B, 27, 146, 1934; B 41, 388, 1938.
2. Н. И. Кобозев и Л. Л. Клячко-Гурвич, Журн. физ. химии, 13, 27, 1939.
3. Н. И. Кобозев и Н. А. Решетовская, Журн. физ. химии, 23, 388, 1949.
4. А. Ф. Фрост и Ю. П. Лаппин, Вестн. Моск. ун-та, № 1, 95, 1946.
5. В. М. Грязнов, Ю. П. Симанов, Л. К. Усова и А. В. Фрост, Вестн. Моск. ун-та, № 5, 79, 1949.
6. Д. В. Сокольский, там же; Проблемы кинетки и катализа, т. VI, стр 157 1949.
7. Д. В. Сокольский и К. И. Стендор, Журн. физ. химии, 24, 369, 1951.
8. В. И. Оборин и Н. В. Лебедева, Журн. физ. химии, 21, 459, 1947.
9. В. М. Грязнов, В. В. Коробов и А. В. Фрост, ДАН, 48, 360, 1945; В. И. Оборин, Журн. физ. химии, 24, 471, 1952.
10. И. А. Зубович, Диссертация, 1945; Журн. физ. химии, 19, 48, 1945.
11. Л. А. Николаев и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 20, 139, 1946; 19, 529, 1945; ДАН, 55, 335, 1947.
12. Т. А. Поспелова, И. Я. Шлянинтох, Н. И. Кобозев и Л. А. Николаев, Журн. физ. химии, 21, 65, 1947.
13. Е. Н. Мартинсон и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 21, 85, 1947.
14. В. И. Шехобалова, И. Н. Крылова и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 703, 1952.
15. Н. И. Кобозев, Б. В. Ерофеев и С. И. Слуховский, Журн. физ. химии, 6, 677, 1935.
16. В. Б. Евдокимов, И. Н. Озерецковский и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 135, 1952.
17. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 13, 1, 1939.
18. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 14, 663, 1940.
19. Н. И. Кобозев, Уч. зап. Моск. гос. ун-та им. М. В. Ломоносова, вып. 86, 1946.
20. Н. И. Кобозев совм. с Л. А. Николаевым, И. А. Зубовичем и Ю. М. Гольдфельд, Журн. физ. химии, 19, 48, 1945.
21. Н. И. Кобозев и В. И. Лебедев, Журн. физ. химии, 23, 1483, 1949.
22. С. Л. Киперман и М. И. Темкин, Проблемы кинетики и катализа, т. VI, Гетерогенный катализ, стр. 206, 1949.
23. Н. И. Кобозев и И. А. Зубович ДАН, 52, 131, 1946.
24. И. А. Зубович. Сообщения о научных работах Менделеевского об-ва, вып.
25. 3 и 4, 1949; вып. 4, 1951.
И. А. Зубович и Н. И. Кобозев, Биохимия, 16, 12, 1951.

ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ И СТЕКЛАХ И КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЦЕПНЫХ И СЛОИСТЫХ СТРУКТУР

В. В. Тарасов

Кристаллы с водородной связью и теплоемкость

Известен ряд веществ, кристаллические решетки которых состоят из цепей или слоев, образованных за счет водородных связей между молекулами этих цепей или слоев.

Сравнительно невысокая величина упругих коэффициентов деформации радиусов и углов по водородной связи приводит к тому, что характеристические частоты межмолекулярных колебаний внутри слоев или цепей, обусловленные смещением молекулы относительно других молекул, входящих в ту же цепочку (или тот же слой — в случае слоистой структуры), будут обладать невысокой частотой, порядка 150—300 см$^{-1}$ (в зависимости от молекулярного веса и характера водородной связи).

Сами цепи или слои рассматриваемых веществ связаны между собою еще более слабыми (ван-дер-ваальсовыми) связями, обуславливающими наличие силового поля между ними. Это поле создает условия для возникновения «внешних колебаний» звеньев данной цепи (слоя) относительно окружающих цепей (слоев).

Эти «внешние» колебания, для рассматриваемых в настоящем параграфе веществ, имеют характеристические частоты, в 2—3 раза меньшие, по сравнению с «внутренними колебаниями» цепей или слоев по водородным связям.

В первую очередь мы рассмотрим вопрос о теплоемкости кристаллического фтористого водорода.

Кристаллы HF, как следует предполагать, состоят из цепочек, изображенных на рис. 1:

HF·····HF·····HF·····HF·····HF·····HF·····
(140° 140°)

Рис. 1

Валентные расстояния HF имеют величину около 1 Å.

Расстояния по водородной связи F...H 1,55 Å в соответствии с данными электронографического исследования Бауэра, Бича и Саймонса [1]. В этой работе существование цепочек HF изображенного на рис. 1 вида было доказано при исследовании паров фтористого водорода. Представляет интерес установить наличие цепей HF в кристаллическом состоянии на основании хода кривой теплоемкости при низких температурах.

Согласно развитой нами теории теплоемкости цепных и слоистых структур [2—7], теплоемкость кристалла или аморфного вещества, состоящего из неразветвляющихся цепей, выражается формулой:

$$C_{1(3)} = D_1\left(\frac{\Theta_1}{T}\right) - \frac{\Theta_3}{\Theta_1}\left[D_1\left(\frac{\Theta_3}{T}\right) - D_3\left(\frac{\Theta_3}{T}\right)\right]. \qquad (1)$$

Здесь $C_{1(3)}$ — функция теплоемкости цепей при наличии их бокового взаимодействия. $D_3\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ — функция теплоемкости Дебая:

$$D_3\left(\frac{\Theta}{T}\right) = 36\,R\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} - 9R\left(\frac{\Theta}{T}\right)\left[\exp\frac{\Theta}{T} - 1\right]^{-1}. \qquad (2)$$

$D_1\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ — функция теплоемкости изолированных цепей (цепей без бокового взаимодействия):

$$D_1\left(\frac{\Theta}{T}\right) = 6R\left(\frac{T}{\Theta}\right)\int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x\,dx}{e^x - 1} - 3R\left(\frac{\Theta}{T}\right)\left[\exp\frac{\Theta}{T} - 1\right]^{-1}. \qquad (3)$$

При этом $\Theta_1 = \frac{h\nu_1}{k}$ пропорциональна ν_1 — максимальной частоте внутренних колебаний цепей.

В рассматриваемом случае цепей в кристалле HF ν_1 есть средняя (для продольных и поперечных колебаний) частота молекул фтористого водорода по водородным связям.

Величина $\Theta_3 = \frac{h\nu_3}{k}$ пропорциональна максимальной частоте внешних колебаний молекул HF, входящих в данную цепь в совокупном силовом поле сил ван-дер-Ваальса окружающих цепей.

На рис. 2 представлены кривые теплоемкости цепочечной структуры по уравнению (1). Самая верхняя кривая отвечает значению $\frac{\Theta_3}{\Theta_1} = 0$, т. е. случаю отсутствия бокового взаимодействия, при котором уравнение (1) переходит в уравнение (3). Самая нижняя кривая, наоборот, отвечает случаю $\frac{\Theta_3}{\Theta_1} = 1$, когда уравнение (1) переходит в уравнение (2). В этом случае упругость боковых взаимодействий равна упругости связей внутри цепочек и структура является гомодинамической. Промежуточные понижающиеся кривые отвечают гетеродинамическим структурам, характеризуемым отношением $\frac{\Theta_3}{\Theta_1}=0{,}1$; 0,2; 0,3 и т. д. При этом повышение численного значения отношения $\frac{\Theta_3}{\Theta_1}$ означает понижение кривой и уменьшение гетеродинамичности структуры, т. е. приближение совокупной упругости боковых связей к величине упругости связей внутри самих цепочек.

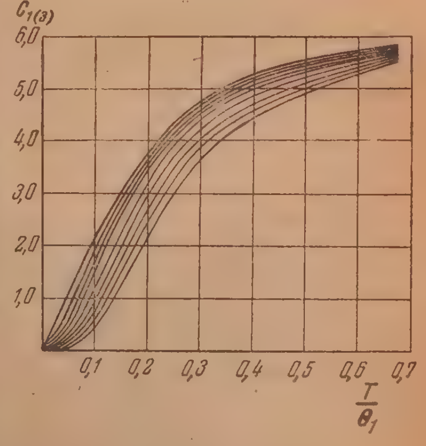


Рис. 2

Таблицы функций теплоемкости взаимодействующих цепей и слоев даны в цитированных наших работах [5 и 6]. Более подробные таблицы этих функций были подсчитаны и опубликованы Н. А. Черноплековым [8].

В работе Клузиуса, Гиллера и Ваугхена [9] измерены теплоемкости кристаллического фтористого водорода в температурном интервале 11,02—77,4° К.

Мы произвели обработку этих данных по уравнению (1), используя таблицы функций взаимодействующих цепей из работы [8]. Оказалось, что теплоемкость кристаллического фтористого водорода хорошо выражается формулой (1) при значениях

$$C_{1\,(3)\,\mathrm{HF}} = D_1\left(\frac{280}{T}\right) - \frac{141}{280}\left[D_1\left(\frac{141}{T}\right) - D_3\left(\frac{141}{T}\right)\right]. \tag{4}$$

Результаты подсчета по формуле (4), как и экспериментальные данные из работы [9], приведены нами в табл. 1.

Таблица 1

T °К	$c_{\text{эксп}}$	$c_{\text{теор.}}$
11,02	0,11	0,11
13,34	0,19	0,19
13,36	0,20	0,20
15,50	0,31	0,31
16,26	0,38	0,35
18,75	0,50	0,49
19,32	0,54	0,55
21,2	0,71	0,68
23,0	0,87	0,82
26,6	1,18	1,11
29,7	1,46	1,38
33,7	1,82	1,76
38,1	2,14	2,10
42,7	2,50	2,46
48,7	2,85	2,86
54,6	3,22	3,24
60,9	3,52	3,54
65,8	3,81	3,81
71,3	3,95	3,98
77,4	4,20	4,21

Они, как нам кажется, с большой убедительностью лишний раз говорят о справедливости формулы (1).

Очень важным является тот факт, что в рамках нашей теории, основывающейся на простых исходных положениях о законах распределения числа собственных частот [6, 5] по спектру колебаний гетеродинамических структур, удается весьма точно интерполировать ход теплоемкости как в области низких, так и средних, т. е. близких к величине $\Theta_{1(3)}$ температур*.

Хорошие совпадения экспериментальных и теоретических данных не только в первой части таблицы (низкие относительно $\Theta_{1(3)}$ температуры), но и во второй и, в особенности, прекрасные совпадения в третьей части (средние температуры! см. сноску), опровергают высказываемое иногда утверждение, что континуальные теории теплоемкости, к которым относится и наша теория, не могут передавать ход термодинамических функций твердого тела в области средних температур.

Если бы подобное утверждение было правильно, мы не имели бы никакой надежды на возможность устанавливать характер структуры гетеродинамического аморфного вещества или гетеродинамического кристалла, основываясь на ходе теплоемкости при низких и средних температурах.

---

* Как было показано в [5] и [6], уравнение (1) переходит в закон T^3 Дебая при $T < 0{,}1\Theta_{1(3)}$, где $\Theta_{1(3)} = \Theta_1^{1/3}\Theta_3^{2/3}$.

При этих условиях $C_{1(3)} = \frac{12}{5}\pi^4 R\left(\frac{T}{\Theta_{1(3)}}\right)^3$. В случае HF $\Theta_1 = 280°$, $\Theta_3 = 141°$.

Следовательно, $\Theta_{1(3)} = (280)^{1/3}(141)^{2/3} = 177°$. Таким образом, закон T^3 должен выполняться до 0,1·177° Следовательно, вторая и третья части табл. 1 относятся уже к средним температурам.

Еще раз позволим себе подчеркнуть, что низкими мы называем такие температуры, при которых как теория Дебая, так и наша теория приводят к T^3 закону для теплоемкости.

Средними же мы называем температуры, которые лежат в пределах от 0,1 $\Theta_{1(3)}$ до 0,5$\Theta_{1(3)}$.

Теория позволяет устанавливать характер структур твердых тел для кристаллических и, что особенно практически важно, для аморфных и стеклообразных веществ, опираясь на ход теплоемкости этих веществ при средних температурах. Она дает возможность решать вопрос, имеются ли в данном аморфном или стеклообразном твердом теле цепи или слои, и какова степень их бокового взаимодействия по сравнению с взаимодействием внутри этих цепей или слоев.

Для иллюстрации того, насколько хорошо теория оправдывается в области средних температур, приводим здесь рис. 3, на котором дан ход теплоемкости цепочечной метасиликатной структуры: метасиликата магния ($MgSiO_3$). Как известно, кристаллы пироксена $MgSiO_3$ состоят из бесконечных цепочек состава $(SiO_3)_\infty$, параллельно которым тянутся $(MgO_2)_\infty$ цепочки. Цепи в пироксенах обладают боковыми ионными связями.

Вопрос о приложении уравнения (1) к цепочкам метасиликатов был рассмотрен в одной из недавних наших работ [7].

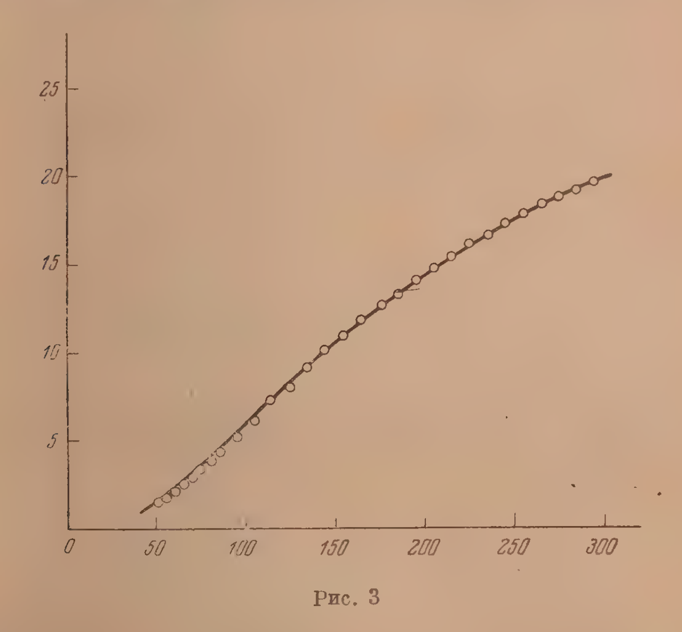


Рис. 3

На рис. 3 сплошная линия представляет теоретическую кривую, построенную по уравнению (1) при $\Theta_1 = 1285°$ и $\Theta_3 = 0{,}3 \times 1285°$. Экспериментальные данные взяты из работы Келли [10].

В той же работе [7] было показано прекрасное совпадение теории и опыта для метасиликата натрия на интервале 53,6—294,5° K.

Возвращаясь к результатам табл. 1 для фтористого водорода, отметим еще тот немаловажный факт, что полученное нами значение $\Theta_1 = 280°$ для фтористого водорода соответствует частоте, очень близкой к 200 $см^{-1}$, т. е. частоте, характерной для колебаний водородной связи.

Очень интересным объектом для проверки выводов из нашей теории может служить безводная щавелевая кислота. Как было установлено в работе Гофмана и Марка [11], безводная щавелевая кислота существует в двух модификациях. Позднее и подробнее расположение молекул ща-

велевой кислоты и установление различия в структурах β- и α-модификаций безводной $H_2C_2O_4$ было исследовано рентгеноструктурным методом в работе Гендрикса [12]. При этом было показано, что в обеих модификациях щавелевой кислоты молекулы связываются за счет водородных связей с тою разницей, что в кристаллах α-формы образуются слои, а в кристаллах β-формы — цепи за счет совершенно одинаковых водородных связей между молекулами $H_2C_2O_4$.

На рис. 4 представлена схема образования слоя α-формы и цепи β-формы.

α-форма

β-форма

Рис. 4

Из схематического рис. 4 ясно, что каждая молекула α-формы «подвешена» внутри слоя к другим молекулам того же слоя на четырех водородных связях.

То же самое можно сказать и относительно молекул β-формы: каждая из них как целое подвешена на четырех водородных связях к своим сососедям. (Водородные связи изображены точками.)

В силу этого колебания молекулы в целом как в α-, так и в β-форме будут происходить относительно своих соседей с примерно одинаковой частотой, определяющейся молекулярным весом и упругостью водородных связей.

Вопрос о теоретическом расчете хода теплоемкости α- и β-формы, однако, много сложнее, чем в рассмотренном выше случае фтористого водорода.

Дело в том, что помимо колебаний молекул щавелевой кислоты по водородным связям следует еще учесть и внутренние колебания ядер в каждой молекуле и вклад теплоемкости этих колебаний в общую теплоемкость.

Если, однако, ограничиться расчетом не самой теплоемкости, а разности теплоемкостей β- и α-форм, то, учитывая, что колебания ядер внутри молекул для α- и β-форм должны давать одинаковые вклады теплоемкости, можно построить предполагаемую дифференциальную кривую:

$$\Delta C = C_\beta - C_\alpha = C_1 - C_2, \tag{5}$$

где $C_1 = D_1\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ дается уравнением (3) и $C_2 = D_2\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ уравнением:

$$D_2\left(\frac{\Theta}{T}\right) = 18\,R\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \int\limits_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^2\,dx}{e^x - 1} - 6R\left(\frac{\Theta}{T}\right)\left[\exp\frac{\Theta}{T} - 1\right]^{-1}. \tag{6}$$

Уравнение (6) выводится в работах [2, 4 и 6]. На основании таблиц [8] легко найти дифференциальную теплоемкость:

$$\Delta C = C_1 - C_2 = C_{\text{цепная структура}} - C_{\text{слоистая структура}}.$$

Соответствующая кривая представлена на рис. 5. Из рисунка видно, что пологий максимум ΔC имеет величину $1{,}118 \frac{\text{кал}}{\text{г-ат. град.}}$ и лежит при $\frac{T}{\theta} = 0{,}125$.

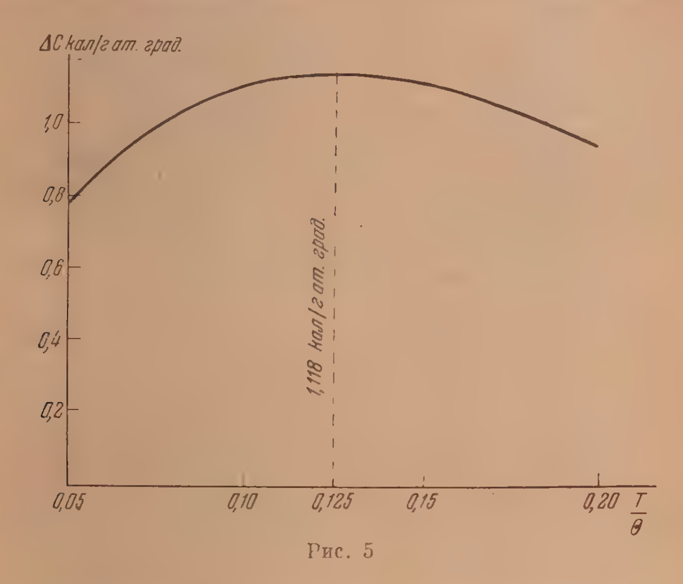


Рис. 5

Таким образом, если допустить, что для α- и β-форм щавелевой кислоты характеристическая температура, обусловленная колебаниями молекул по водородным связям, одинакова и имеет порядок около 250° K, то максимум на дифференциальной кривой $C_\beta - C_\alpha$ должен наблюдаться около 30° K.

Конечно, учет взаимодействия между цепями и между слоями и возможное различие ван-дер-ваальсовых сил в слоистой и цепочечной формах щавелевой кислоты может несколько сместить этот максимум как в ту, так и в другую сторону.

Водородные связи в стеклах и теплоемкость

Во многих случаях процесс застеклования объясняется образованием высокомолекулярных ассоциатов за счет связывания молекул низкомолекулярных веществ силами водородных связей при понижении температуры. Образующиеся при этом ассоциативные структуры могут иметь различное пространственное строение.

За последние годы в работах С. Н. Журкова, а также С. Н. Журкова и Б. Я. Левина [13] была исследована роль водородных связей некоторых органических веществ в процессах их застеклования.

Упомянутые авторы методами инфракрасной спектроскопии показали, что в такого рода стеклах наблюдаются две близкие полосы поглощения или два максимума поглощения, лежащие в областях около 1,5 μ. При этом максимум поглощения, отвечающий несколько более короткой длине волны, соответствует тем OH-группам, которые не включены в водородные связи, а максимум поглощения с несколько большей длиной волны обусловлен колебаниями OH-групп, включенных в водородные связи.

В соответствии с только что сказанным С. Н. Журков и Б. Я. Левин показали, что при повышении температуры длинноволновые максимумы в интервале застеклования увеличиваются по интенсивности, чем и доказывается увеличение числа ОН-групп, разорвавших свои водородные связи. Наоборот, интенсивность максимумов, отвечающих более короткой длине волны, при этом падает, что происходит по той же причине, т. е. вследствие выключения ОН-групп из водородных связей.

Несмотря на свою убедительность, эти исследования оставляют совершенно незатронутым очень важный вопрос о том, какой пространственный характер имеют ассоциаты, возникающие при понижении температуры в интервале застеклования.

В некоторых отдельных случаях эта важная проблема была разрешена методами рентгеноструктурного анализа. Так, например, Каст и Притшк, исследуя когерентное рассеяние рентгеновых лучей в переохлажденном и застеклованном этиловом спирте [14], установили наличие ассоциации молекул C_2H_5OH за счет водородных связей в довольно длинные цепочки.

Известно, что наличие воды в этиловом спирте резко повышает его вязкость и, следовательно, понижает температуру застеклования. Каст

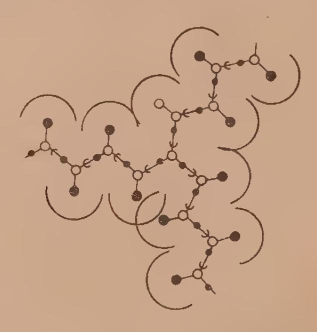


Рис. 6

и Притшк объясняют это явление тем, что молекулы воды, встраиваясь между цепями, служат местом разветвления цепей, как это показано на рис. 6.

Таким образом, пространственная структура ассоциатов в застеклованном этиловом спирте, всегда содержащем молекулы воды, должна состоять из разветвляющихся цепей как в своей основе, так и в местах разветвлений, скрепленных водородными связями.

В. М. Кудрявцева исследовала спектры комбинационного рассеяния чистой безводной серной кислоты [15] и ее водного раствора (80% воды). В этой работе В. М. Кудрявцевой установлено наличие в спектре комбинационного рассеяния низких частот, 160 и 275 $см^{-1}$.

Рассматривая координацию молекул серной кислоты и образование в ней ассоциатов за счет водородных связей между асимметричными тетраэдрами молекул серной кислоты

HO   O
  S
O   OH

В. М. Кудрявцева приходит к выводу об образовании цепей вида, представленного на рис. 7.

Недавно Рубин и Джиок [16] исследовали теплоемкость чистой серной кислоты и ее моно- и дигидратов от 15 до 300° К, а Кунцлер и Джиок исследовали теплоемкость тригидрата серной кислоты в стеклообразном и в кристаллическом состояниях [17].

Температура застеклования тригидрата лежит около 157° К.

Обработка результатов работы В. М. Кудрявцевой по исследованию спектров комбинационного рассеяния серной кислоты и работ Джиока,

Рис. 7

Кунцлера и Рубина по исследованию низкотемпературной теплоемкости чистой серной кислоты и ее гидратов, на основе нашей теории теплоемкости цепных и слоистых структур, говорит за то, что в стеклообразном $H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ может быть установлено наличие двумерных ассоциативных сеток. Для подтверждения сказанного приводим в табл. 2 наиболее низкотемпературные значения теплоемкостей стеклообразного $H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ из работы [17]. При температурах до 70° К можно считать, что вклады в общую теплоемкость, зависящие от колебаний ядер в асимметрических тетраэдрах молекул серной кислоты, будут играть второстепенную роль. Основной же запас колебательной внутренней энергии и основной вклад в величину колебательной теплоемкости зависит от низких частот по водородным связям.

В последнем столбце табл. 2 даны значения характеристических температур по таблицам [8] для двумерных гетеродинамических структур. Хотя в данном случае и не получается хорошего постоянства величины Θ_2, подобного тому, которое достигалось в наших прежних законченных применениях теории, все же и в данном случае наблюдается незначительный и немонотонный ход величины Θ_2.

За среднее значение Θ_2 для тригидрата серной кислоты по результатам этих предварительных данных можно принять 233° К.

При переводе на частоту это дает $\nu = 160$ см$^{-1}$, т. е. в точности отвечает низкочастотной полосе в спектре комбинационного рассеяния серной кислоты, обнаруженной в цитированной выше работе В. М. Кудрявцевой.

Является ли это совпадение случайным или нет, мы надеемся выяснить в дальнейшем.

Однако, независимо от того, удастся ли в дальнейшем приложить теорию теплоемкости к стеклообразному состоянию серной кислоты и ее гидратов и к выяснению пространственной структуры возникающей при этом сетки, сама постановка вопроса в целом о применении теории теплоемкости к выяснению структуры стекол имеет большое перспективное значение.

Таблица 2

T °K	$C \frac{\text{г.-кал}}{\text{моль град.}}$	$C \frac{\text{г.-кал}}{\text{г-ат. град.}}$	Θ_2
23,75	3,84	0,960	225
27,06	4,93	1,233	230
30,31	5,81	1,453	227
38,33	6,71	1,678	231
36,52	7,54	1,885	234
39,89	8,64	2,16	235
43,38	9,25	2,313	242
47,03	10,49	2,623	239
51,01	11,49	2,873	241
56,69	12,87	3,218	239
60,38	13,72	3,430	240
64,27	14,65	3,663	238
68,61	15,53	3,883	235
72,75	16,42	4,105	229
76,89	17,22	4,305	227

Выводы

1. Дано приложение квантовой теории теплоемкости к цепным и слоистым кристаллам с водородными связями.

2. Показано, что теплоемкость кристаллического фтористого водорода в температурном интервале 11,02—77,4° K очень хорошо передается формулой теории теплоемкости цепных и слоистых структур:

$$C_{1(3)} = D_1\left(\frac{\Theta_1}{T}\right) - \frac{\Theta_3}{\Theta_1}\left[D_1\left(\frac{\Theta_3}{T}\right) - D_3\left(\frac{\Theta_3}{T}\right)\right]$$

при $\Theta_1 = 280°$ и $\Theta_3 = 141°$ K.

3. Дано обоснование метода исследования цепных и слоистых структур как кристаллических, так и стеклообразных веществ на основе анализа хода кривых теплоемкости при средних температурах. Средними температурами названы температуры, лежащие в области от 0,1 $\Theta_{1(3)}$ до 0,5 $\Theta_{1(3)}$, где $\Theta_{1(3)} = \Theta_1^{1/3}\Theta_3^{2/3}$.

4. Специально рассмотрен вопрос о приложении теории к α- и β-формам щавелевой кислоты. Дана теоретическая кривая разностной теплоемкости β-формы (цепная форма) и α-формы (слоистая форма) $H_2C_2O_4$. Показано, что кривая разностной теплоемкости β- и α-форм должна иметь максимум, лежащий около 30° K.

5. Рассмотрен вопрос об ассоциативной сетке тригидрата серной кислоты на основании хода теплоемкости между 23,75 и 76,89° K.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
22.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. S. H. Bauer, J. Y. Beach, J. H. Simons, Journ. Amer. Chem. Soc., **61**, 19, 1939.
2. В. В. Тарасов; ДАН, **46**, 22, 1945.
3. В. В. Тарасов; ДАН, **46**, 117, 1945.
4. В. В. Тарасов; ДАН, **54**, 803, 1946.
5. В. В. Тарасов, ДАН, **58**, 577, 1947.
6. В. В. Тарасов, Журн. физ. химии, **24**, 111, 1950.
7. В. В. Тарасов, ДАН, **84**, 312, 1952.
8. Н. А. Черноплеков, Журн. физ. химии, **25**, 878, 1951.
9. K. Clusius, K. Hiller, J. V. Vaughen, Zs. phys. Chem. (B), **8**, 427, 1930.
10. K. K. Kelley, Journ. Amer. Chem. Soc., **65**, 399, 1943.
11. H. Hoffmann, H. Mark, Zs. phys. Chem., **111**, 321, 1924.
12. Hendricks, Zs. f. Krist., **91**, 48, 1935.
13. С. Н. Журков, ДАН, **47**, 493, 1945; **49**, 201, 1945; С. Н. Журков и Б. Я. Левин, ДАН, **67**, 89, 1949; **77**, 269, 1950. Доклады VII конференции по высокомолекулярным веществам, Изд-во АН СССР, Москва, 1952, стр. 280.
14. W. Kast, A. Prietzschk, Z. f. Elektroch., **47**, 112, 1941.
15. В М. Кудрявцева, Изв. АН СССР, серия физ. 5, № 2—3, 131, 1941.
16. T. R. Rubin, W. F. Giauque, Journ. Amer. Chem. Soc., **74**, 802, 1952
17. J. E. Kunzler, W. F. Giauque, Journ. Amer. Chem. Soc., **74**, 797, 1952.

ХРОНИКА

ДИСКУССИОННОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТРАНСВЛИЯНИЯ И. И. ЧЕРНЯЕВА

24—26 марта 1952 г. в Москве состоялось дискуссионное совещание по закономерности трансвлияния И. И. Черняева, организованное Институтом общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии Наук СССР.

Дискуссионное совещание в основу своей работы положило указание товарища Сталина, что «никакая наука не может развиваться и преуспевать без борьбы мнений. без свободы критики».

Дискуссионное совещание открыл академик-секретарь ОХН АН СССР М. М. Дубинин. Он сказал : «Настоящее совещание, посвященное обсуждению одного из основных вопросов теории строения неорганических комплексных соединений, тесно связано с идеями более общей закономерности, открытой А. М. Бутлеровым и развитой В. В. Марковниковым и др. Это и позволяет рассматривать нашу предстоящую работу в качестве дальнейшего этапа в деле творческого развития советскими учеными теории химического строения.

На основе многочисленных экспериментальных работ, начатых еще при жизни Л. А. Чугаева, И. И. Черняеву удалось установить, что во внутренней сфере комплексных соединений, так же как и в органической химии, имеет место взаимное влияние атомов в молекуле. Основная идея черняевского обобщения, названного закономерностью трансвлияния, заключалась в том, что на прочность связи центрального атома металла с любым заместителем очень мало влияет природа соседних с рассматриваемым атомом или группой атомов, в то время как атомы или молекулы, находящиеся в более удаленной области внутренней сферы комплексных соединений и именно в трансположении, сильно влияют на химическую подвижность, реакционноспособность этого атома в комплексном соединении.

За 25 лет со времени ее открытия закономерность трансвлияния получила всестороннее экспериментальное обоснование как в работах И. И. Черняева, так и его учеников, а также в работах других исследователей химии платиновых металлов. Сами границы применимости закономерности трансвлияния за последние годы сильно раздвинулись. В результате советские химики получили возможность управления химическим процессом в комплексных соединениях, сознательного подхода к синтезу соединений заранее намеченного состава и строения.

Однако физическая сущность эффекта трансвлияния еще не имеет достаточного теоретического обоснования. Работы в области количественной характеристики трансвлияния находятся еще в самой начальной стадии. Их развитие несомненно тормозится крайне недостаточным объемом работ по применению самых разнообразных физических и физико-химических методов исследования комплексных соединений. Далее, важным направлением является развитие взглядов Л. А. Чугаева о расширении понятия комплексного соединения и о распространении его со всеми закономерностями на производные возможно большего числа элементов. Такой путь позволит вывести химию комплексных соединений из изолированного замкнутого отдела химии, в основном связанного с соединениями так называемых благородных металлов. Принципиальная важность развития теории строения комплексных соединений состоит также в том, что причины, вызывающие трансвлияние, возможно, близки или тождественны с причинами, обуславливающими взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений».

Совещание заслушало и обсудило два доклада: И. И. Черняева «Экспериментальное обоснование закономерности трансвлияния», А. А. Гринберга «Пути объяснения трансвлияния».

В докладе И. И. Черняева была блестяще подтверждена плодотворность и прогрессивная роль закономерности трансвлияния, основанного на дальнейшем развитии материалистической теории строения Бутлерова — Марковникова в применении к неорганическим комплексным соединениям.

Закономерность трансвлияния может быть сформулирована следующим образом: у комплексных молекул, имеющих форму квадрата или октаэдра, в центре которых находится атом металла, скорость реакции замещения адденда (в виде атома или молекулы), связанного с этим атомом металла, определяется природой заместителя — аддепда, занимающего противоположный конец диагонали. Таким образом, на прочность связи металла с любым заместителем очень мало влияет природа соседних (цис) с этой

связью атомов или молекул, в то время как атомы или молекулы, находящиеся в наиболее удаленной части молекулы комплексного соединения (транс) на диагонали квадрата или на оси октаэдра, сильно влияют на химическое поведение комплексной молекулы.

Ценность закономерности трансвлияния как научного обобщения еще и в том, что она не только объяснила течение реакций во внутренней сфере комплексных соединений, не только объединила и объяснила ранее найденные правильности Иергенсена, Пэйроне, Курнакова, но и свела их в единое стройное целое, дала возможность предсказывать направление внутрисферных реакций, хотя природа и количественная сторона этой закономерности до сих пор остаются не выясненными.

В докладе А. А. Гринберга были изложены попытки, которые были произведены в разное время советскими учеными для объяснения закономерности трансвлияния. Они сводятся к следующему: А. А. Гринберг, а затем Б. В. Некрасов впервые попытались, исходя из поляризационных представлений, подойти к выяснению природы и количественной характеристики закономерности трансвлияния. А. А. Гринберг исходил из того, что если в комплексном соединении, имеющем форму квадрата, поместить в его вершины три одинаковых кислотных остатка (аддепда), обладающих одинаковой величиной поляризуемости, а в четвертую вершину поместить кислотный остаток (аддепд), отличный от первых трех и обладающий большей поляризуемостью, то имеет место смещение центра тяжести отрицательных зарядов в направлении заместителя, находящегося в трансположении к четвертому кислотному остатку, поэтому ослабляется та кислотная группа, которая находится на противоположном конце диагонали к четвертому кислотному остатку.

Б. В. Некрасов при решении этой задачи исходил из представления о диполе, индуцированном в центральном ионе. Причем в случае одинаковых кислотных остатков (аддендов) в каждом из них под действием положительного центрального иона — комплексообразователя индуцируется одинаковый диполь, что ведет к одинаковому закреплению их связей с центральным ионом.

В случае замены одного из кислотных остатков остатком, отличным от первых, в комплексообразователе возникает результирующий диполь, находящийся в прямой зависимости от вновь введенного кислотного остатка и тем больше, чем он отличнее по своим поляризационным свойствам от первых трех. Другими словами, деформируемость комплексообразователя зависит от того, обладает ли большей или меньшей поляризуемостью кислотный остаток (аддепд), введенный последним в молекулу комплексного соединения. Таким образом, по А. А. Гринбергу и Б. В. Некрасову, выходит, что трансвлияние «представляет собою особый случай явления контрполяризации».

В настоящее время представления, развиваемые А. А. Гринбергом и Б. В. Некрасовым, в значительной степени утратили свою ценность и могут рассматриваться лишь в историческом разрезе. Необходимо отметить, что эти так называемые поляризационные представления имеют в своей основе методологические ошибки, так как они базируются в большой степени не на фактах, не на прямых экспериментальных данных, а на множестве допущений при расчетах, которые в конечном счете не отображают реального явления, а следовательно, и не характеризуют природу и количественную сторону трансвлияния.

Были и другие попытки выяснить физическую сторону этой закономерности на основе установления природы химической связи центрального атома с заместителями (И. И. Черняев и А. Д. Гельман) и окислительно-восстановительных свойств внутрисферных заместителей (А. А. Гринберг).

На совещании были выявлены и другие пути и методы, основанные на различных принципах, но позволяющие решить поставленные задачи — выяснения природы и количественной характеристики закономерности трансвлияния.

Доклады И. И. Черняева и А. А. Гринберга имели некоторые погрешности исторического, научного и методологического характера. В докладах или очень мало, или вовсе не отражены такие выдающиеся русские деятели химической науки, как М. В. Ломоносов, Д. И. Менделеев, Н. С. Курнаков, Л. А. Чугаев. В докладах не были использованы многие исследования советских ученых. В докладе А. А. Гринберга не было четко сформулировано отношение докладчика к так называемой «теории» резонанса-мезомерии принесшей много вреда успешному развитию химии комплексных соединений. Поэтому оба эти доклада подверглись справедливой критике.

В выступлениях участников совещания были подробно охарактеризованы выдающаяся роль и значение закономерности трансвлияния в химии комплексных соединений, а также отмечены малые сдвиги в использовании современных физико-химических и физических методов для выяснения ее природы Закономерность трансвлияния являлась в течение более чем четверти века теоретическим основанием для синтеза комплексных соединений различного состава и строения и для объяснения внутрисферных процессов в комплексном соединении.

Б. М. Кедров, В. И. Горемыкин, А. Д. Гельман в своих выступлениях подробно остановились на преемственной связи учения о трансвлиянии И. И. Черняева с принципами материалистической теории химического строения А. М. Бутлерова, одновременно подчеркивая большой вред антибутлеровской, антинаучной, идеалистической в своей основе концепции резонанса-мезомерии как в органической, так и в неорганической химии.

Выступавшие участники совещания, особенно Г. Б. Бокий, М. М. Якшин, К. Б. Яцимирский, А. В. Бабаева, Б. В. Птицын и другие затрагивали и остро ставили невыясненные и спорные вопросы о сущности трансвлияния, о путях и методах решения этой проблемы, считая, что поляризационные представления, основанные на электростатике, не могут помочь разгадать сложную природу закономерности трансвлияния.

Как известно, попытки Я. К. Сыркина с позиций порочной концепции резонанса-мезомерии подменить трансвлияние цисзакреплением не только не привели его к положительному решению это проблемы, а наоборот, принесли ей вред и на некоторое время затормозили нормальное развитие этой замечательной закономерности.

Ниже приводятся высказывания некоторых участников дискуссионного совещания по закономерности трансвлияния.

А. В. Бабаева дала высокую оценку закономерности трансвлияния и привела пример. В течение 70 лет не было получено комплексное соединение платины цисдиаминового ряда, содержащего в своем составе гидроксиламин. Руководствуясь закономерностью трансвлияния И. И. Черняева, ей удалось этот синтез осуществить.

К. Б. Яцимирский отметил, что в докладе А. А. Гринберга был высказан пессимизм — полноценной теории трансвлияния пока нет. Это не совсем правильно.

Некоторые из предложенных К. Б. Яцимирским соображений оспаривались участниками совещания, в частности, Г. Б. Бокием. Далее К. Б. Яцимирский указал, что ограничивать закономерность трансвлияния только одной кинетикой было бы вредно, потому что мы имеем фактически две принципиально отличающиеся группы комплексных соединений: те, которые реагируют во времени, и те, которые разрушаются и образуются мгновенно.

В. И. Горемыкин указал, что сравнение результатов, достигнутых школой Л. А. Чугаева — И. И. Черняева, с работами в этой же области за рубежом показывает, что труды ученых капиталистических стран отличаются отсутствием такой объединяющей мысли; их кратко можно охарактеризвать как идейный разброд, как чистую неприкрытую эмпирику. Отсюда понятна ведущая роль школы химиков-неоргаников Л. А. Чугаева — И. И. Черняева не только внутри Советского Союза, но и вне его, и назревшая необходимость обсуждения положения дел в области разработки проблем, связанных с трансвлиянием.

В. И. Горемыкин указал на необходимость дальнейшей разработки закономерности трансвлияния, имея в виду, в первую очередь, синтез и исследование комплексных соединений различных металлов как в водных, так и в неводных растворах и на изучение свойств комплексных соединений современными физико-химическими и физическими методами как в твердом состоянии, так и в растворах.

В. И. Горемыкин отмечает ошибочное положение, выставленное Оргкомитетом в предисловии к докладам И. И. Черняева и А. А. Гринберга. В предисловии сказано «Исследование рентгенограмм в принципе может заменить определение строения молекулы химическими путями». Это положение с методологической стороны неверно, так как рентгеноструктурным анализом заменить все многообразие и богатство химического исследования нельзя.

Г. Б. Бокий отметл, что закономерность трансвлияния — отечественного происхождения. Она была открыта и развита в годы сталинских пятилеток, и почти никем явление трансвлияния не отвергалось. Было только одно выступление И. А. Казарновского, в котором ставился под сомнение приоритет открытия и его значение, да неудачная попытка Я. К. Сыркина «теоретически» доказать, что эффект трансвлияния является кажущимся эффектом, связанным с представлением о «цисзакреплении». Оба эти выступления по существу не оказали никакого влияния на развитие работ по трансвлиянию.

По вопросу о трансвлиянии, скорее, можно говорить лишь о его недооценке, о замалчивании этого явления, но не о его критике.

Недостатком доклада И. И. Черняева является безусловно чрезмерное сужение тематики. Все без исключения примеры взяты из химии платины, между тем несомненно одной из первоочередных наших задач является расширение применения закономерности трансвлияния на другие объекты и другие области химии.

Кристаллохимические и рентгеноструктурные методы позволяют с количественной стороны подойти к строению комплексов. Среди методов классической химии такие возможности отсутствуют, поэтому игнорирование этого материала в докладе И. И. Черняева особенно досадно.

Основным недостатком доклада А. А. Гринберга надо считать преувеличение значения электростатических представлений и опять-таки недооценку кристаллохимических данных.

А. А. Гринберг, анализируя электростатические теории явления трансвлияния, приходит к выводу, что ими можно пользоваться для качественного объяснения. Кристаллохимические данные не подтверждают справедливости подобного утверждения.

В 1948 г. было предложено использовать координатные рефракции (предложенные М. М. Якшиным) для разработки метода определения строения комплексных соединений. Если бы трансвлияния не было, то такого метода тоже не могло существовать. Между тем хорошо известно, что рефракции у различных изомеров не одинаковы.

В докладе А. А. Гринберга хотя и признается неправильным считать расстояние платина — хлор неизменным при разных транспартнерах, но тем не менее именно это утверждение кладется в основу теоретических рассуждений. Все электростатические модели основаны на этих, по существу, неправильных предположениях.

Игнорирование работ указанного направления приводит, в частности, к тому, что А. А. Гринберг приводит соображения об устойчивости твердого пентаммина, хотя четыре года назад было показано, что такое безводное соединение не существует. Поэтому все рассуждения докладчика оказываются беспочвенными.

Самым важным в настоящее время является расширение работ, связанных с прямым определением величин, количественно характеризующих эффект трансвлияния. Без получения твердо установленных фактов в этом направлении бессмысленно пытаться создать полную теорию явления.

Я. А. Фиалков в своем выступлении отметил, что определение закономерности трансвлияния в формулировке Оргкомитета заслуживает большого внимания. Оно основано на всей совокупности экспериментальных данных, относящихся к этому вопросу. Оно не выходит за пределы опыта и вместе с тем определяет ряд направлений, по которым должно идти дальнейшее изучение этого важного теоретического обобщения в координационной форме.

Б. М. Кедров отметил, что основной задачей совещания является детальное, глубокое распространение основных идей бутлеровской теории на область неорганической химии и на одну из ее важнейших областей, именно химию комплексных соединений.

Известно, что в середине прошлого века, когда возникло понятие валентности, были тенденции со стороны противников А. М. Бутлерова всю проблему строения химических соединений свести к чисто геометрическим, пространственным, внешним или механическим отношениям между неизменными атомами. Эта тенденция была очень сильно распространена и, собственно говоря, была господствующей в середине прошлого века. До А. М. Бутлерова было такое представление о строении, соединений, при котором неизменные молекулы могли, подобно кирпичикам, комбинироваться и давать различные атомные архитектуры. С этой точки зрения, изомерия сводится только к пространственной группировке данного вещества одного и того же атома.

Бутлеровская теория как раз была направлена против утверждения о невозможности познать внутреннее строение вещества и против таких механических представлений о строении вещества. Бутлеровская теория была и есть в подлинном смысле теория, которая остается основой современной органической химии и более того — основой всей современной химии, в частности, учения о связях. Открытие И. И. Черняева и состоит в том, что он, будучи последователем менделеевского и бутлеровского направлений, сочетал оба эти направления в области химии — И. И. Черняев сделал открытие, которое показало применимость этой основной идеи А. М. Бутлерова к области неорганической химии.

До сих пор, как отметил Б. М. Кедров, считалось, что Д. И. Менделеев по вопросу о комплексных соединениях, или как он говорил молекулярных соединениях, почти ничего не высказывал, очень немногое у него есть об этом в «Основах химии». Сам Д. И. Менделеев как будто бы не занимался этим вопросом ни экспериментально, ни теоретически.

Во втором издании «Химии комплексных соединений» А. А. Гринберга прямо сказано, что Д. И. Менделеев не занимался экспериментальными исследованиями комплексных соединений. Это неверно. В Ленинградском музее найдено около десятка рукописей Д. И. Менделеева и много лабораторных записей его, посвященных изучению комплексных соединений. Особенно интересно то, что его идея, которая лежит в основе не только данной проблемы, но всей химии комплексных соединений, идея центрального атома, исходит как раз от Д. И. Менделеева, вытекает из периодического закона в противоположность тем упрощенным взглядам, которые приписывали цепеобразному строению.

Все эти материалы представляют большой интерес, особенно его обобщающая статья, где Д. И. Менделеев, критикуя неправильные взгляды современников, пытается развить правильный взгляд на платиновые соединения, чрезвычайно приближающийся к более поздним представлениям и в гораздо большей степени отвечающий нашим представлениям, чем воззрения его современников.

А. Д. Гельман отметила, что координационная теория Вернера совершенно не предусматривала порядка регулирования химических процессов во внутренней сфере комплексных соединений. Этот недостаток был восполнен работами И. И. Черняева, и если провести сравнение с органической химий, то нужно сказать, что И. И. Черняев выполнил ту работу, которая в органической химии была выполнена А. М. Бутлеровым и В. В. Марковниковым.

Проведенные А. Д. Гельман исследования для непредельных соединений с окисью углерода, с окисью азота, с тиоэфирами, затем А. А. Гринбергом с фосфинами, показали, что еще более повышенным трансвлиянием, чем кислотные остатки, обладают все эти ненасыщенные молекулы. И тогда было предложено расширить границы закономерности трансвлияния по сравнению с тем, как это было сформулировано И. И. Черняевым в 1926 г., т. е. считать, что место реакции во внутренней сфере комплексного соединения находится в трансположении к активному заместителю, причем активным

заместителем является не только кислотный остаток, но и такое соединение, как тиоэфир, окись азота, окись углерода.

Поэтому объяснять трансвлияние с единой какой-то точки зрения, как пытаются сделать А. А. Гринберг и Б. В. Некрасов,— сначала с поляризационной точки зрения, а теперь с точки зрения восстановительных свойств, неверно. Здесь тоже нужно подходить, учитывая качества тех заместителей, которые вступают и образуют комплексную молекулу.

И. А. Федоров указал, что закономерность трансвлияния была открыта при изучении реакций, происходящих при образовании комплексных соединений платины. Здесь она нашла себе блестящее подтверждение на огромном числе фактов. Здесь ею широко пользуются при синтезе новых, соединений.

Возникает вопрос, каковы пределы применения этой закономерности: ограничивается ли она только соединениями платины, или является общей закономерностью, охватывающей всю область комплексных соединений?

В ответ на это надо сказать, что с точки зрения закономерности трансвлияния реакции образования комплексных соединений даже ближайших спутников платины гораздо менее изучены, чем это сделано для самой платины. Кроме того, соединения эти структурно менее определенны и менее устойчивы, легче подвергаются изомеризации, что затемняет изучаемые процессы образования того или иного комплексного соединения.

Тем не менее некоторые работы в области комплексных соединений родия и иридия и наблюденные факты указывают на возможность применения закономерности трансвлияния для комплексных соединений спутников платины и неплатиновых металлов. Но надо признать, что в области неплатиновых комплексных соединений закономерность эта не изучена с такой четкостью, ясностью и бесспорностью как в области комплексных соединений платины, и в дальнейшем задача заключается в восполнении этого пробела.

Г. С. Жданов посвятил свое выступление вопросу трансвлияния в твердых кристаллических веществах и перспективам кристаллохимических методов исследования трансвлияния. Эффекты трансвлияния, повидимому, являются явлениями второго порядка не в смысле важности, а в смысле тех изменений, которые они вносят в величину энергии связи, атомных расстояний, магнитных явлений.

В настоящее время уже известно что трансвлияющий эффект имеет величину порядка нескольких ангстремов. В этом смысле большой интерес представляет недавно опубликованная работа Г. Б. Бокия, где приведены данные исследования комплексных соединений и расстояния связи аммиак—платина—хлор.

О важности структурного исследования проблемы трансвлияния сказано и в докладе И. И. Черняева, где отмечено большое значение формы, асимметрии, молекулы в комплекса на течение химической реакции.

Б. В. Птицын отметил, что закономерность трансвлияния, открытая И. И. Черняевым, имеет одну отличительную особенность, которая характерна вообще для всех крупных обобщений. Она заключается в том, что к ней довольно быстро привыкаешь и довольно скоро наступает момент, когда кажется странным, каким образом раньше можно было обходиться без этой закономерности.

В своем докладе И. И. Черняев детально и полно привел экспериментальный материал, который лег в основу закономерности трансвлияния, и указал на те факты, которые не укладываются в эту закономерность.

Количественную характеристику закономерности трансвлияния можно получить путем изменения валентности в процессе комплексообразования, о чем говорил в докладе И. И. Черняев, когда он отметил что трансвлияние нельзя характеризовать в терминах обычной валентности. Таким образом, сравнивая потенциалы, можно оценить степень ковалентности связи и в конечном счете — величину трансвлияния.

А. В. Аблов указал, что закономерность трансвлияния, найденная И. И. Черняевым у соединений двухвалентной платины, обобщила данные опыта, найденные у комплексных соединений, и позволила предугадывать химическое поведение этих соединений, наметила пути синтеза новых соединений. Эта закономерность была распространена И. И. Черняевым на соединения кобальта, где она также оправдалась и дала также плодотворные результаты.

Сведе́ние трансвлияния только лишь к направлению связей не позволило бы объяснить разницу между поведением двухвалентной и четырехвалентной платины, с одной стороны, и трехвалентного кобальта с другой стороны. Конечно, для того чтобы существовало трансвлияние, связи должны быть обязательно определенными, но только направленные связи являются единственно и достаточно характерными для проявления трансвлияния.

Затем докладчикам И. И. Черняеву и А. А. Гринбергу было предоставлено заключительное слово.

И. И. Черняев согласился с тем, что его доклад содержал некоторые неправильные положения и нечеткие формулировки. Он ответил на ряд критических выступлений.

А. А. Гринберг в своем заключительном слове заявил совещанию, что он всегда относился к концепции резонанса-мезомерии отрицательно в силу бесполезности и вредной основы этой концепции.

А. А. Гринберг признает, что он мало использовал результаты исследований совет

ских ученых по различным вопросам химии комплексных соединений и в частности, данные по кристаллохимии и рентгеноструктурному анализу.

Он признает также, что критика поляризационных представлений, за которые он ратует, по существу правильна как с научной, так и с методологической стороны.

Дискуссионное совещание в последнем своем заседании приняло конкретные решения о развитии научно-исследовательских работ по химии комплексных соединений на основе закономерности трансвлияния И. И. Черняева и применении современных физико-химических и физических методов исследования, об издании избранных трудов Л. А. Чугаева и избранных трудов отечественных ученых по химии комплексных соединений и о создании Комиссии по координации исследований по химии комплексных соединений в СССР.

Совещание призвало ученых-исследователей в области химии комплексных соединений шире развивать критику и самокритику в научной работе, разоблачать попытки проникновения в науку враждебной идеологии, укреплять связь теории и практики и направлять все усилия на выполнение исторической задачи, поставленной товарищем Сталиным, «не только догнать, но и превзойти в ближайшее время достижения науки за пределами нашей страны»

В. И. Горемыкин

Поступила
6.VI.1952

К НОВОМУ РАСЦВЕТУ СОВЕТСКОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В жизни советского народа произошли крупнейшие события, имеющие величайшее значение для всей жизни народа. Вышло в свет новое гениальное произведение товарища Сталина «Экономические проблемы социализма в СССР», состоялся XIX съезд Коммунистической партии Советского Союза, с исторической речью на съезде выступил великий вождь всего прогрессивного человечества товарищ Сталин.

В своем новом произведении товарищ Сталин с мудрой проницательностью дал анализ переживаемой нами эпохи и осветил главнейшие задачи нашего времени. Открытый им основной экономический закон социализма вдохновляет советский народ в его борьбе за постепенный переход от социализма к коммунизму. «Существенные черты и требования основного экономического закона социализма можно было бы сформулировать примерно таким образом: обеспечение максимального удовлетворения постоянно растущих материальных и культурных потребностей всего общества путем непрерывного роста и совершенствования социалистического производства на базе высшей техники» *.

Товарищ Сталин учит советский народ овладевать законами общественной жизни и использовать их для достижения целей, стоящих перед социалистическим обществом. Эти цели формулируются на основании научного анализа законов общественной жизни и устанавливаются в соответствии с волей народа и с учетом объективных законов развития общественной жизни.

Открытый товарищем Сталиным основной экономический закон социализма и указанные им пути постепенного перехода от социализма к коммунизму выражают высочайшие идеалы подлинного гуманизма и подлинной культуры.

XIX съезд Коммунистической партии Советского Союза подверг глубокому анализу период, прошедший со времени XVIII съезда партии, насыщенный событиями всемирно-исторического значения. На основе этого анализа съезд принял развернутую программу действия. Партия, проведшая советский народ через горнило величайших испытаний, партия, под руководством которой советский народ достиг невиданных успехов во всех областях политической, хозяйственной и культурной жизни, поставила перед советским народом новые задачи. Делом высшей чести является для советских ученых активное и всемерное участие в претворении исторических решений XIX съезда в жизнь. Трудиться и творить

---

* И. Сталин, Экономические проблемы социализма в СССР, Госполитиздат, 1952, стр. 40.

вместе с народом, для народа под руководством Коммунистической партии и ее вождя товарища Сталина — в этом заключаются идеалы и воля советских ученых.

Директивы XIX съезда по пятому пятилетнему плану развития СССР ставят перед советскими химиками почетные трудные и ответственные задачи.

Наша химическая промышленность и химические производства других отраслей промышленности стоят на пороге нового бурного подъема. По объему производства и по уровню техники советская химическая промышленность занимает очень высокое положение. Предусмотренный XIX съездом новый гигантский подъем требует объединенных усилий ученых и творческой инициативы инженеров, техников и рабочих, массового движения изобретателей и рационализаторов.

Решение исторических задач, поставленных XIX съездом перед советскими химиками, требует мобилизации всех творческих сил нашей науки, требует серьезного внимания к правильной расстановке и организации этих сил. Работа ученых направляется на решение важнейших и крупнейших проблем, выдвигаемых запросами народного хозяйства СССР и запросами самой науки. Глубокой сталинской мудростью проникнуты слова в директивах по пятому пятилетнему плану: «Всемерно содействовать учёным в разработке ими теоретических проблем во всех областях знания и укреплять связь науки с производством» *.

В своем произведении «Марксизм и вопросы языкознания» товарищ Сталин указывал: «Общепризнано, что никакая наука не может развиваться и преуспевать без борьбы мнений, без свободы критики» **. В отчетном докладе товарища Маленкова на XIX съезде партии указано: «В настоящее время особенно важно обеспечить развёртывание самокритики и критики снизу, повести беспощадную борьбу, как с злейшими врагами партии, с теми, кто препятствует развитию критики наших недостатков, глушит критику, допускает преследование и гонение за критику» ***.

Партия и Советское государство проявляют неустанную заботу об успешном развитии науки в СССР, о строительстве и оснащении научных учреждений, об условиях жизни и труда научных работников. Советское государство, используя свои гигантские возможности, делает все необходимое для невиданного расцвета науки в нашей стране. Тем больше ответственность деятелей науки перед советским народом за успешное решение исторических задач, поставленных перед учеными нашей страны XIX съездом партии. Товарищ Маленков указал: «Известные дискуссии по философии, биологии, физиологии, языкознанию, политической экономии вскрыли серьёзные идеологические прорехи в различных областях науки, дали толчок к развёртыванию критики и борьбы мнений, сыграли важную

---

* Директивы XIX съезда партии по пятому пятилетнему плану развития СССР, Госполитиздат, 1952, стр. 28.

** И. Сталин, Марксизм и вопросы языкознания, Госполитиздат, 1950, стр. 31.

*** Г. Маленков, Отчетный доклад XIX съезду партии о работе Центрального Комитета ВКП(б), Госполитиздат, 1952, стр. 85—86.

роль в деле развития науки. Разгромлен аракчеевский режим, существовавший на многих участках научного фронта. Однако в ряде отраслей науки ещё полностью не ликвидирована монополия отдельных групп учёных, оттирающих растущие свежие силы, ограждающих себя от критики и пытающихся решать научные вопросы административным путём. Ни одна отрасль науки не может успешно развиваться в затхлой атмосфере взаимного восхваления и замалчивания ошибок; попытки утвердить монополию отдельных групп учёных неизбежно порождают застой и загнивание в науке» *. Это указание товарища Г. М. Маленкова ко многому обязывает советских физико-химиков в деле развертывания критики и борьбы мнений, в деле дальнейшего развития науки.

Советская физическая химия должна решать крупные и важные проблемы, поставленные XIX съездом партии перед советским народом. Она должна смело искать новые пути в науке, идти в ногу со всем советским народом, который новыми путями строит высшую организацию человеческого общества, новыми путями развивает советскую промышленность и колхозное сельское хозяйство, новыми путями развивает литературу и искусство социалистического общества. Советская физическая химия должна решительно бороться с беспринципным благоговением перед чуждыми нашему обществу реакционными и идеалистическими направлениями науки отживающего свой век капитализма. Бережно и заботливо охраняя и развивая ростки новых творческих идей, советская физическая химия должна смело идти по пути решения новых проблем.

Вместе со всем советским народом советские физико-химики уверенно включаются в борьбу за претворение в жизнь исторических решений XIX съезда партии. Под руководством Коммунистической партии Советского Союза, под водительством гениального зодчего коммунизма, нашего дорогого учителя и вождя товарища Сталина советский народ уверенно идет к победе коммунизма.

---

* Г. Маленков, Отчетный доклад XIX съезду партии о работе Центрального Комитета ВКП(б), Госполитиздат, 1952, стр. 95—96.

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ПОСТОЯННОГО ТОКА В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ

В. П. Машовец и Г. В. Форсблом

Аналитическое рассмотрение вопроса

Решение задачи о распределении постоянного тока в электролите и на электродах представляет интерес для целого ряда вопросов прикладной электрохимии. Наиболее точным решением такой задачи было бы интегрирование уравнения Лапласа:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 U}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 U}{\partial z^2}=0, \tag{1}$$

при определенных для каждого конкретного случая граничных условиях

Однако в подавляющем большинстве практически интересных случаев задание граничных условий оказывается невозможным, если нельзя пренебречь поляризацией электродов. Поэтому при решении вопроса о распределении постоянного тока в электролите обычно шли по пути сужения задачи и различного рода упрощений, что давало возможность либо проинтегрировать уравнение (1), либо решить задачу еще более простыми, но приближенными методами.

Подобные допущения не позволяли раскрыть всей глубины и разнообразия явлений распределения тока, и поэтому даже лучшие работы [1, 2] привели лишь к неполным, недостаточно общим выводам. В настоящем исследовании зависимости распределения тока от различных факторов мы старались избежать допущений, искажающих явление, как, например, условия прямолинейности распространения тока, равенства анодной и катодной плотности тока и т. п.

Единственным вводимым нами ограничением является принятие плоского (двумерного) поля; заметим, однако, что очень многие промышленные и лабораторные электролизеры могут рассматриваться как комбинации плоских элементов.

Вывод основного уравнения распределения поля

Чтобы рассмотреть зависимость распределения поля в электролите в самом общем виде, выделим в некотором произвольном поле, образованном между двумя электродами произвольной формы в ванне любых размеров и конфигурации, два очень тонких проводящих объема (трубки тока, как их называют в электротехнике) высотою (в направлении, перпендикулярном плоскости чертежа) 1 см (см. рисунки в таблице, стр. 1396). Так как трубки очень тонкие, то распределение тока в любом сечении отдельной трубки равномерно по всему сечению. Удельное сопротивление электролита ρ одинаково во всем объеме, а электропроводность электрода несоизмеримо велика по сравнению с электропроводностью электролита. Скачки потенциала электрод — электролит сосредоточены в пограничном слое, бесконечно тонком по сравнению с расстоянием между электродами. Все эти условия достаточно хорошо соблюдаются для большинства практических электролизеров.

Падение напряжения в каждой отдельной трубке, как мы уже однажды писали [3],

$$\Delta U = e_{\text{а}} - e_{\text{к}} + i\rho \int_0^l \frac{dl}{s(l)}, \tag{2}$$

где $e_{\text{а}}$ и $e_{\text{к}}$ — потенциал анода и, соответственно, катода относительно электрода сравнения, i — сила тока в трубке, ρ — удельное сопротивление электролита, l — длина оси трубки, $s(l)$ сечение трубки, меняющееся вдоль ее оси l.

Электродные потенциалы $e_{\text{а}}$ и $e_{\text{к}}$ являются некоторыми функциями плотности тока,

$$\left.\begin{aligned} e_{\text{а}} &= e_{\text{а}0} + \varphi(j_{\text{а}}), \\ e_{\text{к}} &= e_{\text{к}0} + \psi(j_{\text{к}}), \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

где $e_{\text{а}0}$ и $e_{\text{к}0}$ — равновесные потенциалы анода и катода, $j_{\text{а}}$ и $j_{\text{к}}$ — плотности тока на анодном и катодном участках трубки.

Для упрощения введем обозначение:

$$\int_0^l \frac{dl}{s(l)} = \Gamma, \tag{4}$$

как некоторую геометрическую характеристику трубки. Уравнение (2) перепишется в виде:

$$\Delta U = e_{\text{а}} - e_{\text{к}} + i\rho\Gamma. \tag{5}$$

В обеих трубках I и II (см. рисунки) падение напряжения между электродами ΔU одинаково (так как поверхность каждого электрода ввиду его бесконечно большой электропроводности эквипотенциальна). Вследствие этого при переходе от трубки I к трубке II

$$d(\Delta U) = de_{\text{а}} - de_{\text{к}} + \rho\Gamma di + \rho i d\Gamma = 0, \tag{6}$$

учитывая (3),

$$\frac{d\varphi(j_{\text{а}})}{dj_{\text{а}}} dj_{\text{а}} - \frac{d\psi(j_{\text{к}})}{dj_{\text{к}}} dj_{\text{к}} + \rho\Gamma di + \rho i d\Gamma = 0. \tag{7}$$

В выражении (7) величины $\frac{d\varphi(j_{\text{а}})}{dj_{\text{а}}}$ и $\frac{d\psi(j_{\text{к}})}{dj_{\text{к}}}$ представляют собой тангенсы углов наклона кривых $e = f(j)$ анодной и, соответственно, катодной поляризации к оси плотностей тока j, т. е. поляризуемости электродов при значениях плотности тока на конечных участках первой трубки $j_{\text{а}}$ и $j_{\text{к}}$. Эти величины, понятно, не зависят от формы электролизера и определяются только характером электродных процессов. Обозначим поляризуемости при начальных значениях плотностей тока $j_{\text{а}}$ и $j_{\text{к}}$ через

$$\frac{d\varphi(j_{\text{а}})}{dj_{\text{а}}} = \alpha \text{ и } \frac{d\psi(j_{\text{к}})}{dj_{\text{к}}} = \beta. \tag{8}$$

По смыслу понятия поляризации величина α всегда положительна, β всегда отрицательна (с увеличением плотности тока потенциал анода всегда становится более положительным, катода — более отрицательным). Вводя обозначения (8), получим из (7) выражения для величин $dj_{\text{а}}$ или

$dj_к$, характеризующих разность плотностей тока на соседних участках анода или катода, например,

$$dj_к = \frac{1}{\beta}(\alpha dj_а + \rho\Gamma di + \rho i d\Gamma). \quad (9)$$

Путем несложных преобразований эту формулу можно привести к некоторым частным ее видам, предложенным ранее в работах В. А. Суходского и В. С. Даниель-Бека [1, 2], но справедливым лишь для весьма ограниченного числа случаев.

Анализ выражения (7) значительно упрощается и позволяет получить более общие выводы, если сначала рассматривать распределение тока не на электродах, а в электролите.

Плотность тока на данном участке электрода

$$j = \frac{i}{s}, \quad (10)$$

где i — сила тока в одной трубке, s — площадь участка электрода, на который опирается трубка. Дифференцируя (10), найдем изменение плотности тока на аноде или катоде при переходе от одной трубки к другой:

$$\left.\begin{aligned} dj_а &= \frac{1}{s_а}di - \frac{i}{s_а^2}ds_а, \\ dj_k &= \frac{1}{s_к}di - \frac{i}{s_к^2}ds_к. \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Подставляя (11) в (7), получаем после преобразований

$$di\left(\frac{\alpha}{s_а} - \frac{\beta}{s_к} + \rho\Gamma\right) - i\left(\frac{ds_а}{s_а^2}\alpha - \frac{ds_к}{s_к^2}\beta - \rho d\Gamma\right) = 0. \quad (12)$$

Для получения сравнимых данных удобнее характеризовать распределение тока между трубками I и II не величиной di, а, как это приняли В. А. Суходский и В. С. Даниель-Бек, относительной величиной $\frac{di}{i}$ [которая может быть получена из (12)].

Практически наиболее интересно выяснить зависимость распределения тока от следующих факторов: поляризуемости электродов, удельного сопротивления электролита, силы тока и расстояния между электродами. Для выяснения влияния этих факторов нужно найти те изменения, которые вносятся в заданное исходное распределение тока между трубками I и II, характеризуемое отношением $\frac{di}{i}$, при изменении каждого из этих факторов; иными словами, найти выражение для $\frac{\partial}{\partial\gamma}\left(\frac{di}{i}\right)$, где γ — величина, характеризующая рассматриваемый фактор. (Общую конфигурацию поля будем считать зависящей только от конфигурации электролизера; это допущение приемлемо для получения качественных выводов [4]).

Деля (12) на i и дифференцируя по некоторому параметру γ, получим

$$\left(\frac{\alpha}{s_а} - \frac{\beta}{s_к} + \rho\Gamma\right)\frac{\partial}{\partial\gamma}\left(\frac{di}{i}\right) + \frac{di}{i}\frac{\partial}{\partial\gamma}\left(\frac{\alpha}{s_а} - \frac{\beta}{s_к} + \rho\Gamma\right) - \frac{\partial}{\partial\gamma}\left(\alpha\frac{ds_а}{s_н^2} - \beta\frac{ds_к}{s_к^2} - \rho d\Gamma\right) = 0. \quad (13)$$

Пусть трубки I и II были выделены таким образом, что при начальном значении параметра γ токи в них были одинаковы, т. е. $di = 0$; тогда второй член равенства (13) обращается в нуль*. Для упрощения вида последующих формул введем обозначение:

$$\frac{\alpha}{s_a} - \frac{\beta}{s_к} + \rho\Gamma \equiv F. \tag{14}$$

Так как α всегда положительно, а β отрицательно, то всегда $F > 0$.

С учетом последних замечаний (13) перепишется, как

$$\frac{\partial}{\partial\gamma}\left(\frac{di}{i}\right) = \frac{1}{F}\frac{\partial}{\partial\gamma}\left(\alpha\frac{ds_а}{s_а^2} - \beta\frac{ds_к}{s_к^2} - \rho d\Gamma\right). \tag{15}$$

Это выражение и дает в самом общем виде искомое изменение распределения тока в двух смежных трубках при изменении параметра γ.

Влияние различных факторов на распределение тока в электролите

Чтобы из уравнения (15) определить влияние какого-либо одного из интересующих нас факторов, нужно конкретизировать величину γ и при дифференцировании (15) учитывать, какие из членов являются зависимыми от данной γ. Для электрохимических и электрических факторов получаем следующие выражения:

влияние поляризуемости анода α

$$\frac{\partial}{\partial\alpha}\left(\frac{di}{i}\right) = \frac{1}{F}\frac{ds_а}{s_а^2}; \tag{16}$$

влияние поляризуемости катода β

$$\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{di}{i}\right) = -\frac{1}{F}\frac{ds_к}{s_к^2}; \tag{17}$$

влияние удельного сопротивления электролита ρ

$$\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{di}{i}\right) = -\frac{1}{F}d\Gamma. \tag{18}$$

Несколько сложнее обстоит дело для влияния силы тока i. Непосредственно из (15) получаем

$$\frac{\partial}{\partial i}\left(\frac{di}{i}\right) = \frac{1}{F}\left(\frac{ds_а}{s_а^2}\frac{\partial\alpha}{\partial i} - \frac{\partial s_к}{s_к^2}\frac{\partial\beta}{\partial i}\right);$$

учитывая, что α и β — некоторые функции плотностей тока $j_а$ и $j_к$:

$$\frac{\partial}{\partial i}\left(\frac{di}{i}\right) = \frac{1}{F}\left(\frac{ds_а}{s_а^2}\frac{\partial\alpha}{\partial j_а}\frac{\partial j_а}{\partial i} - \frac{ds_к}{s_к^2}\frac{\partial\beta}{\partial j_к}\frac{\partial j_к}{\partial i}\right);$$

так как $j_а = \frac{i}{s_а}$ и $j_к = \frac{i}{s_к}$, и учитывая наше допущение, что конфигурация поля зависит лишь от формы электролизера и, следовательно, при изменении силы тока $\partial s_а = 0$ и $\partial s_к = 0$, получим окончательно

* Однако первый член сохраняется, так как при $di = 0$, вообще говоря, $\frac{\partial}{\partial\gamma}(di) \neq 0$. Иными словами, если при исходном значении γ токи одинаковы ($i_I = i_{II}$), то после изменения γ установится новое распределение тока ($i'_I \neq i'_{II}$), которое и требуется найти.

$$\frac{\partial}{\partial i}\left(\frac{di}{i}\right)=\frac{1}{F}\left(\frac{ds_{\text{а}}}{s_{\text{а}}^{3}}\frac{\partial\alpha}{\partial j_{\text{а}}}-\frac{ds_{\text{к}}}{s_{\text{к}}^{3}}\frac{\partial\beta}{\partial j_{\text{к}}}\right). \tag{19}$$

Значительный практический интерес представляет зависимость распределения тока от геометрических параметров. Однако ввиду сложности и многообразия возможных конфигураций ячейки и электродов решение в общей форме едва ли достижимо; в каждом отдельном случае приходится налагать известные ограничения. Рассмотрим, например, как влияет увеличение междуэлектродного расстояния L на распределение тока в электролизере, для которого можно допустить, что поперечное сечение s трубки тока мало меняется с увеличением L. В этом случае длина l трубки тока может быть выражена как

$$l=nL,$$

где n — коэффициент пропорциональности, принимаемый постоянным для смежных трубок.

Если теперь величину

$$\Gamma=\int_{0}^{l}\frac{dl}{s(l)}$$

выразим через среднее сечение s_0 трубки, то

$$\Gamma=\frac{l}{s_0}=\frac{nL}{s_0}.$$

Изменение Γ при переходе от трубки I к трубке II

$$d\Gamma=\frac{n}{s_0}dL-nL\frac{ds_0}{s_0^2}.$$

Пользуясь найденным значением $d\Gamma$, можно найти зависимость распределения тока от междуэлектродного расстояния дифференцированием (15), помня при этом сказанное ранее о независимости s_0 от L. Получаем

$$\frac{\partial}{\partial L}\left(\frac{di}{i}\right)=\frac{1}{F}\frac{ds_0}{s_0^2}n\rho. \tag{20}$$

Условимся далее для простоты рассматривать такие изменения параметра γ, когда он возрастает по абсолютной величине, т. е. $\partial\alpha$, $\partial\rho$, ∂i и ∂L будут всегда >0; $d\beta$ всегда <0; это условие, очевидно, не повлияет на общность получаемых выводов.

Знаки величин $ds_{\text{а}}$ $ds_{\text{к}}$, ds_0 и $d\Gamma$ в формулах (16)—(20) могут быть, в зависимости от геометрии поля, различными. Соответственно этому и величина $\frac{\partial}{\partial\gamma}\left(\frac{di}{i}\right)$ может приобретать как положительные, так и отрицательные значения при любом знаке $d\gamma$. Это значит, что одно и то же изменение какого-либо из факторов γ может вызвать, в зависимости от геометрии поля, изменения в распределении тока в электролите, различные не только по величине, но и по знаку; иными словами, может повести как к более равномерному, так и к менее равномерному распределению тока.

Если в начальный момент сила тока в обеих трубках была одинакова ($di = 0$), то, изменяя какой-либо из параметров γ, например увеличив удельное сопротивление электролита ρ, получим в этих трубках уже различные токи; при этом, если $d\Gamma > 0$ (т. е. омическое сопротивление трубки I

меньше, чем трубки II), то $\frac{di}{i}$ окажется меньше нуля и, наоборот, при $d\Gamma < 0$ новое значение $\frac{di}{i}$ получится > 0 [см. уравнение (18)].

Точно так же при увеличении тангенса угла наклона поляризационной кривой анода (α) или катода (β) знак $\frac{\partial}{\partial\gamma}\left(\frac{di}{i}\right)$, показывающий характер перераспределения тока, зависит от знаков величин $ds_а$ или $ds_к$, отражающих конфигурацию поля, и может оказаться как положительным, так и отрицательным [(16), (17)]. Последнее обстоятельство особенно интересно, так как опровергает широко распространенное мнение, будто увеличение поляризуемости электродов всегда приводит к более равномерному распределению тока в электролите.

В случае, когда γ представляет собою междуэлектродное расстояние L (20), эффект от изменения последнего определяется знаком величины ds_0, являющейся характеристикой конфигурации поля. Как и в рассмотренных случаях, увеличение параметра L, вопреки общераспространенному мнению, может привести не только к более равномерному, но и к менее равномерному распределению тока.

Выведенные выше формулы (16), (17), (18) и (20) позволяют легко проанализировать изменения распределения тока в электролите, которые могут быть вызваны изменением любого из следующих факторов: поляризуемости электродов, удельного сопротивления электролита и междуэлектродного расстояния. Влияние силы тока i на распределение тока определяется не так просто. Характер (направление) и величина этого влияния зависят как от хода поляризационных кривых анода и катода, так и от геометрических соотношений ячейки $\left[\text{величины } \frac{ds_а}{s_а^3} \text{ и } \frac{ds_к}{s_к^3}\right.$ в выражении (19)]. При одинаковых знаках $ds_а$ и $ds_к$ (т. е. если плотность тока на корреспондирующих участках анода и катода изменяется однозначно) члены в правой части уравнения (19) имеют разные знаки* и, следовательно, их разность равна арифметической сумме. В этом случае, как легко убедиться, знак величины $\frac{\partial}{\partial i}\left(\frac{di}{i}\right)$ получается обратен знакам $ds_а$ и $ds_к$.

В случае же, когда $ds_а$ и $ds_к$ имеют различные знаки (т. е. при переходе от трубки I к трубке II $j_а$ возрастает, а $j_к$ убывает, или наоборот), знак $\frac{\partial}{\partial i}\left(\frac{di}{i}\right)$ будет зависеть от соотношения абсолютных величин обоих членов правой части (19). Отсюда следует, что при однозначном изменении i распределение тока между трубками может, в зависимости от геометрии ячейки и от характера поляризации электродов, изменяться как в пользу трубки I, так и в пользу трубки II. Иными словами, увеличение силы тока может при разных обстоятельствах приводить как к более равномерному, так и к менее равномерному распределению тока в электролите.

Распределение тока на электродах

В предыдущем параграфе мы рассмотрели влияние различных факторов на перераспределение тока между двумя силовыми трубками, вы-

* Это следует из того, что величины $\frac{\partial\alpha}{\partial j_а}$ и $\frac{\partial\beta}{\partial j_к}$, являющиеся вторыми производными функций $\varphi(j_а)$ и $\psi(j_к)$, при увеличении плотности тока всегда имеют противоположные знаки: $\frac{\partial\alpha}{\partial j_а}$ отрицательно и $\frac{\partial\beta}{\partial j_к}$ положительно. Последнее объясняется тем, что сами значения поляризаций по знаку противоположны ($\alpha > 0$ и $\beta < 0$), а поляризационные кривые всегда обращены выпуклостью к оси потенциалов. При этом, конечно, исключаются случаи появления перегибов кривых при пассивировании электродов или при достижении токов насыщения. Для этих случаев уравнение (19) также справедливо, но мы эти случаи опускаем, чтобы не загромождать изложения.

бранными так, что в исходном состоянии сила тока на них одинакова ($di = 0$). В зависимости от обстоятельств ток может перераспределяться как в пользу первой, так и в пользу второй трубки.

Как же это скажется на распределении тока по электродам? Совершенно очевидно, что плотность тока возрастает на участках электродов, служащих основанием той трубки, в пользу которой произошло перераспределение тока.

Таким образом, знак при $\frac{\partial(di)}{\partial\gamma}$, характеризующий перераспределение тока в электролите, вызванное изменением параметра γ, совпадает со знаками величин $\frac{\partial(dj_а)}{\partial\gamma}$ и $\frac{-\partial(dj_к)}{\partial\gamma}$, характеризующих перераспределение тока на электродах. Если перераспределение тока на электроде произошло в пользу участка, который и первоначально, до изменения γ, был нагружен сильнее, то новое распределение тока на электроде окажется менее равномерным, чем исходное. Если же ток перераспределился в пользу участка, ранее слабо нагруженного, то новое распределение тока более равномерно, чем исходное.

Таким образом, имея возможность при помощи выведенных выше формул в каждом отдельном случае определить, как повлияет изменение того или иного параметра на распределение тока в электролите, мы, благодаря этому, получаем возможность сделать заключение и о влиянии этого параметра на распределение тока на электродах.

Если исходное распределение тока на электроде, например, катоде, характеризовалось величиной $dj_{к1}$, то после изменения параметра γ новое распределение может быть охарактеризовано величиной:

$$dj_{к2} = dj_{к1} + \partial(dj_{к1}). \tag{21}$$

Очевидно, что при совпадении знаков обоих членов правой части (21) абсолютная величина $|dj_{к2}| > |dj_{к1}|$, т. е. новое распределение тока, менее равномерно, чем исходное. Если же знаки $dj_{к1}$ и $\partial(dj_{к1})$ различны, то ток распределится более равномерно.

Мы проанализировали характер влияния различных факторов на распределение тока в электролите и на электродах и приводим некоторые результаты этого анализа в таблице (см. стр. 1396).

В качестве основных геометрических характеристик поля мы выбрали четыре величины: $ds_а$, $ds_к$, ds_0 и $d\Gamma$. Каждая из них может быть либо больше нуля, либо меньше нуля, либо равна нулю. Комбинируя все эти случаи, мы получили бы $3^4 = 81$ вариант.

Однако электрохимическая природа явлений налагает на это разнообразие определенные ограничения. Так, если $ds_а$ и $ds_к$ имеют одинаковые знаки, то такой же знак будет иметь и величина $d\Gamma$. В самом деле, если исходная сила тока на обеих трубках одинакова ($di = 0$), то из уравнения (7) получаем

$$d\Gamma = -\frac{1}{\rho i}(\alpha dj_а - \beta dj_к); \tag{22}$$

а так как α всегда положительно, а β отрицательно, то при одинаковости знаков $dj_а$ и $dj_к$ знак величины $d\Gamma$ обратен им, т. е. совпадает со знаками величин $ds_а$ и $ds_к$*. Физический смысл этого положения таков: если плотность тока, а значит и поляризация, на обоих электродах для трубки *II* больше, чем для трубки *I*, то на преодоление омического сопротивления R на трубке *II* остается меньшее напряжение, чем на трубке *I*

* Напомним, что знаки $dj_а$ и $dj_к$ обратны знакам исходных $ds_а$ и $ds_к$, что следует из равенства силы тока i на обеих трубках в начальном состоянии (до изменения γ).

Эффект от увеличения фактора γ на распределение тока по сравнению с исходным: плюс — более равномерное, минус менее равномерное, ноль — неизменное распределение тока на электродах

№	Геометрические характеристики исходного поля	Вид трубок исходного поля (+ анод, — катод)	Переменный фактор γ	Значение $\frac{\partial (di)}{\partial \gamma}$	Распределение тока на	
					аноде	катоде
1	$ds_a > 0$ $(dj_a < 0)$ $ds_к > 0$ $(dj_к < 0)$ $ds_0 < 0$ $d\Gamma > 0$		α β* ρ i L	>0 >0 <0 <0 <0	+ + — — —	+ + — — —
2	$ds_a < 0$ $(dj_a > 0)$ $ds_к < 0$ $(dj_к > 0)$ $ds_0 < 0$ $d\Gamma < 0$		α β* ρ i L	<0 <0 >0 >0 <0	+ + — — +	+ + — — +
3	$ds_a = 0$ $(dj_a = 0)$ $ds_к = 0$ $(dj_к = 0)$ $ds_0 > 0$ $d\Gamma = 0$	Изолятор	α β* ρ i L	0 0 0 0 >0	0 0 0 0 —	0 0 0 0 —
4	$ds_a > 0$ $(dj_a < 0)$ $ds_к = 0$ $(dj_к = 0)$ $ds_0 > 0$ $d\Gamma > 0$		α β* ρ i L	>0 0 <0 <0 >0	+ 0 — — +	— 0 — — —
5	$ds_a = 0$ $(dj_a = 0)$ $ds_к > 0$ $(dj_к < 0)$ $ds_0 < 0$ $d\Gamma > 0$	Изолятор	α β* ρ i L	0 >0 <0 <0 <0	0 — — — —	0 + — — —
6	$ds_a > 0$ $(dj_a < 0)$ $ds_к < 0$ $(dj_к > 0)$ $ds_0 < 0$ $d\Gamma < 0$		α β* ρ i L	>0 <0 >0 { <0** ; >0*** } <0	+ — + — + —	— + — + — +
7	$ds_a > 0$ $(dj_a < 0)$ $ds_к < 0$ $(dj_к > 0)$ $ds_0 > 0$ $d\Gamma > 0$		α β* ρ i L	>0 <0 <0 { <0** ; >0*** } >0	+ — — — + +	— + + + — —
8	$ds_a < 0$ $(dj_a > 0)$ $ds_к > 0$ $(dj_к < 0)$ $ds_0 < 0$ $d\Gamma > 0$		α β* ρ i L	<0 >0 <0 { >0** ; <0*** } <0	+ — + — + +	— + — + — —

* Возрастает по абсолютной величине, характеризующей отрицательный тангенс угла наклона кривой катодной поляризации к оси потенциалов.

** Если по абсолютному значению $\left|\frac{ds_a}{s^3_a}\cdot\frac{\partial \alpha}{\partial j_a}\right| > \left|\frac{ds_к}{s^3_к}\cdot\frac{\partial \beta}{\partial j_к}\right|$.

*** Если по абсолютному значению $\left|\frac{ds_a}{s^3_a}\cdot\frac{\partial \alpha}{\partial j_a}\right| < \left|\frac{\partial s}{s^3_к}\cdot\frac{\partial \beta}{\partial j_к}\right|$.

[см. уравнение (5); если $(e_{aII} - e_{кII}) > (e_{aI} - e_{кI})$, то, учитывая, что $i\rho = \mathrm{const}$, $\Gamma_I > \Gamma_{II}$, где индексы I и II относятся к соответствующим трубкам.

Когда $ds_а$ и $ds_к$ (значит, и $dj_а$ и $dj_к$) имеют различные знаки или одно из них равно нулю, то знак $d\Gamma$ зависит от поляризуемости электродов. Из (22) можно вывести, что если по абсолютной величине $|\varkappa dj_а| > |\beta dj_к|$, то знак $d\Gamma$ совпадает со знаком $ds_а$; если же $|\varkappa dj_а| < |\beta dj_к|$, то $d\Gamma$ имеет тот же знак, что и $ds_к$. Другими словами, если при переходе от трубки I к трубке II поляризация одного электрода возрастает сильнее, чем убывает поляризация второго электрода, то падение напряжения на преодоление омического сопротивления в трубке II окажется меньше, чем в трубке I, а значит $\Gamma_{II} < \Gamma_I$, т. е. $d\Gamma < 0$.

Знак величины ds_0 не может быть однозначно определен из величин $ds_а$, $ds_к$ и $d\Gamma$. Он зависит еще и от внешней конфигурации электролизера, наличия непроводящих перегородок между электродами и пр. В таблице представлено поле (пример 3), для которого $ds_а = 0$ и $ds_к = 0$, значит и $d\Gamma = 0$, однако $ds_0 > 0$.

Ввиду изложенного число практически реализуемых комбинаций геометрических параметров поля меньше указанного выше числа 81. Однако здесь нет ни возможности, ни надобности рассматривать все осуществимые варианты. В приведенных в таблице примерах выбраны виды трубок поля, показывающие применимость метода в наиболее общих случаях.

Пользуясь заданными характеристиками поля (они иллюстрируются и приводимыми рисунками), по формулам (16) и (20) определяем знак $\frac{\partial (di)}{\partial \gamma}$, а тем самым и знаки $\frac{\partial (dj_а)}{\partial \gamma}$ и $\frac{\partial (dj_к)}{\partial \gamma}$. Сравнивая эти последние со знаками исходных $dj_а$ и $dj_к$, определяем, в какую сторону при данной геометрии электролизера изменяется распределение тока на том или другом электроде под влиянием рассматриваемого фактора γ. Соответствующие заключения приведены в таблице (стр. 1396).

Наиболее интересным и общим выводом, опровергающим распространенные в настоящее время взгляды, является то, что все факторы (за исключением собственной поляризации рассматриваемого электрода) при своем изменении в одну и ту же сторону могут, в зависимости от геометрии электролизера, оказывать качественно различное влияние на распределение тока на электродах. Из таблицы видно, что увеличение междуэлектродного расстояния L приводит к более равномерному распределению тока на обоих электродах в примере 2 и к менее равномерному в примерах 1, 3 и 5; в других примерах ток распределяется на одном электроде более, а на другом менее равномерно, чем при исходном значении L. Между тем широко распространено ошибочное мнение, основанное на представлениях Херинга и Блюма, будто увеличение междуэлектродного расстояния всегда приводит к более равномерному распределению тока.

Увеличение удельного сопротивления электролита ρ делает распределение тока на обоих электродах менее равномерным, если величины $ds_а$ и $ds_к$ имеют одинаковые знаки (примеры 1 и 2) или если одна из этих величин равна нулю (примеры 4 и 5); если обе эти величины равны нулю, то изменение ρ не влияет на распределение тока (пример 3); при различных знаках $ds_а$ и $ds_к$ ток распределяется на одном электроде более, а на другом менее равномерно (примеры 6, 7 и 8). Такое влияние ρ обусловлено той связью, какая существует между $d\Gamma$, с одной стороны, и $ds_а$ и $ds_к$, с другой стороны (22). Это, опять-таки, противоречит распространенному мнению, будто увеличение ρ, снижая относительную роль поляризации, всегда ухудшает распределение тока.

Увеличение силы тока i не влияет на распределение тока при $ds_а = 0$ и $ds_к = 0$ (пример 3), ухудшает это распределение на обоих электродах, если знаки $ds_а$ и $ds_к$ одинаковы (примеры 1 и 2), или если одна из этих

величин равна нулю (примеры 4 и 5); во всех остальных случаях оно оказывает противоположное влияние на распределение тока на обоих электродах.

Увеличение поляризации одного из электродов * всегда приводит к более равномерному распределению тока на данном электроде [если только до этого изменения ток на нем не был распределен совершенно равномерно, т. е. $ds = 0$], как это и является общепризнанным. Однако на противоположном электроде распределение тока выравнивается только в том случае, если знаки $ds_а$ и $ds_к$ одинаковы (примеры 1 и 2). Если на электроде, поляризацию которого мы увеличиваем, ток в исходном состоянии был распределен равномерно, то изменение его поляризации не скажется на распределении тока на противоположном электроде (пример 3, а так же изменение α в примере 5 и β в примере 4). Наконец, если знаки $ds_а$ и $ds_к$ различны, то увеличение поляризации неравномерно нагруженного электрода всегда приведет к менее равномерному распределению тока на противоположном электроде (примеры 6, 7, 8, а также изменение α в примере 4 и β в примере 5).

Выводы

1. В дифференциальной форме выведены новые аналитические выражения, связывающие распределение тока в электролите и на электродах с различными факторами: поляризуемостью электродов, удельным сопротивлением электролита, силой тока и геометрическими параметрами электролизера. Эти выражения позволяют проанализировать влияние указанных факторов на распределение тока более полно, чем предложенные ранее В. А. Суходским, В. С. Даниель-Беком, а тем более Херингом и Блюмом.

2. Показано, что все перечисленные факторы (кроме собственной поляризации рассматриваемого электрода) могут при однозначном их изменении вызывать качественно различные — в зависимости от геометрии электролизера — изменения в распределении тока в электролите и на электродах.

3. Обобщены геометрические условия, позволяющие предвидеть характер влияния каждого из этих факторов на распределение тока в электролите и на электродах при известной конфигурации трубок тока. Рассмотрены частные примеры применения выведенных аналитических выражений.

Всесоюзный алюминиего-магниевый институт
Ленинград

Поступила
26. X. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Суходский, Коррозия и борьба с ней, т. 1, № 2, 1935.
2. В. С. Даниель-Бек, Журн. физ. химии, 20, 567, 1946.
3. В. П. Машовец и Г. В. Форсблом, Ж. прикладн. хим., 20, 1083, 1949.
4. Г. В. Форсблом, Диссертация, Ленинград, 1949.
5. В. П. Машовец и Г. В. Форсблом, Журн. прикл. хим., 25, 532, 1952.

* Имеется в виду изменение поляризации, не связанное ни с изменением силы тока i, ни с изменением свойств электролита и, в частности ρ, например, изменение поляризации путем изменения материала электрода, состояния его поверхности и т. п.

ОПЫТ КЛАССИФИКАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ПО ИХ ВЛИЯНИЮ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

А. А. Аппен

Опубликованный в наших работах [1, 3] экспериментальный материал о зависимости поверхностного натяжения σ силикатных расплавов от их состава, в совокупности с известными данными других исследователей, дает возможность придти к некоторым обобщающим заключениям. Многие компоненты оказывают настолько малое влияние на поверхностное натяжение, что добавление их к расплаву или замена одного из них на другой почти не отражаются на величине σ. В то же время имеются вещества, которые, будучи введенными в расплав даже в небольших количествах, сильно понижают его поверхностное натяжение. Силикатные расплавы могут вести себя, как поверхностно-неактивные или как поверхностно-активные растворы. Интересно попытаться дать количественную характеристику различным компонентам в смысле их влияния на поверхностное натяжение силикатных расплавов. Путь к этому указывается химической термодинамикой.

Свойства компонентов в расплаве могут быть выражены определенными числовыми характеристиками, так называемыми парциальными величинами. Последние вычисляются из экспериментальных данных при помощи уравнения

$$\overline{g_1} = g + (1 - \gamma_1)\frac{\Delta g}{\Delta \gamma_1}, \qquad (1)$$

где $\overline{g}_1$ — парциальное молярное свойство испытуемого компонента в растворе; g — молярное свойство раствора; γ_1 — молярная доля испытуемого компонента в растворе; Δg — изменение свойства раствора под влиянием введения добавки испытуемого компонента; $\Delta\gamma_1$ — изменение молярной доли испытуемого компонента в растворе.

Уравнение (1), как нами указывалось ранее [2], применимо не только к свойствам, связанным с количеством вещества, но и к чисто интенсивным свойствам, как, например, поверхностное натяжение, хотя при этом и допускается некоторая условность.

В 1938 г. нами было показано, что изотермы «σ — состав» для систем $Na_2O - SiO_2$ (в интервале 50—80 мол.% SiO_2) и $PbO - SiO_2$ (в интервале 0—60 мол.% SiO_2) довольно хорошо выражаются прямыми линиями [3]. При помощи экстраполирования мы нашли, что в указанных интервалах составов средняя парциальная величина $\overline{\sigma}_{SiO_2}$ в системе $Na_2O - SiO_2$ равна 273 дин/см (при 1130°), а в системе $PbO - SiO_2$ — 280 дин/см (при 1000°).

Представляется важным установить, каковы значения $\overline{\sigma}_{SiO_2}$ в более сложных системах.

Парциальные величины $\overline{\sigma}_{SiO_2}$ в сложных расплавах могут быть вычислены при помощи уравнения (1). Уравнение (1) применимо при условии, если молярная доля испытуемого компонента изменяется так, что

отношение всех других компонентов друг к другу остается постоянным. В табл. 1 приведены результаты соответствующих вычислений для расплавов типа Na_2O — BaO — SiO_2.

Таблица 1

Изменения поверхностного натяжения σ силикатных расплавов типа Na_2O — BaO — SiO_2 и парциальных величин $\overline{\sigma}_{SiO_2}$ в зависимости от содержания кремнезема (температура 1300°), в дин/см

Состав расплава в молях	$\sigma_{расплава}$	$\overline{\sigma}_{SiO_2}$
$Na_2O \cdot BaO \cdot 3{,}0\ SiO_2$	321	
		313
$Na_2O \cdot BaO \cdot 2{,}75\ SiO_2$	320	
		262
$Na_2O \cdot BaO \cdot 4{,}67\ SiO_2$	312	
		300
$Na_2O \cdot BaO \cdot 6{,}0\ SiO_2$	310	
		305
$Na_2O \cdot BaO \cdot 8{,}0\ SiO_2$	309	
	Среднее	295

В качестве примера приведем расчет парциальной величины $\overline{\sigma}_{SiO_2}$ в интервале 3—4:

$$\overline{\sigma}_{SiO_2} = \sigma + (1 - \gamma_{SiO_2}) \frac{\Delta\sigma}{\Delta\gamma_{SiO_2}} = 312 + (1 - 0{,}700) \frac{-2}{+0{,}050} = 300.$$

Значения σ и Δσ определяются экспериментально, γ_{SiO_2} задано в исходном составе, а $\Delta\gamma_{SiO_2}$ вычисляется из изменения состава. Как видим, значения $\overline{\sigma}_{SiO_2}$ подвержены довольно сильным колебаниям, но порядок их остается одним и тем же. Надо учесть, что точность определения величин $\overline{\sigma}_{SiO_2}$ и вообще всех парциальных свойств компонентов невелика. Так, в приведенном выше примере ошибка в определении σ расплава на 3 единицы, т. е. на 1%, влечет за собой ошибку в определении $\overline{\sigma}_{SiO_2}$ на 18 единиц, т. е. на 6%.

Найденные нами в настоящем исследовании значения $\overline{\sigma}_{SiO_2}$ удовлетворительно совпадают со значениями $\overline{\sigma}_{SiO_2}$, найденными ранее из бинарных систем. Имеющиеся расхождения вряд ли превышают ошибки опыта *. Парциальное поверхностное натяжение кремнезема $\overline{\sigma}_{SiO_2}$ в расплаве является стабильным. Поэтому практически, с большой степенью вероятности, можно считать, что величина $\overline{\sigma}_{SiO_2}$ для всех кислых силикатных расплавов близка к постоянному усредненному числу:

$$\overline{\sigma}_{SiO_2} \simeq 290 \text{ дин/см (при } 1300°).$$

Если поверхностное натяжение некоторого исходного расплава больше 290 дин/см, то добавление к нему кремнезема должно вызывать уменьшение поверхностного натяжения, и, наоборот, таковое должно возрастать в случае, если исходный расплав обладает низким σ (меньше 290 дин/см).

---

* По нашим более новым данным [1] среднее значение $\overline{\sigma}_{SiO_2}$ на исследованном участке бинарной системы Na_2O — SiO_2 равно 290 дин/см.

Как мы уже указывали выше, поверхностное натяжение силикатных расплавов, не содержащих поверхностно-активных компонентов, мало изменяется с составом. Поэтому есть основания заранее предполагать, что в этих частных случаях поверхностное натяжение находится в простой, приблизительно аддитивной зависимости от состава. Если так, то парциальные величины $\overline{\sigma}_i$, характеризующие поверхностно-неактивные компоненты, в отношении их влияния на поверхностное натяжение расплавов, могут быть найдены из уравнения:

$$\sigma_{\text{распл}} = \sum \overline{\sigma}_i \gamma_i^n \text{ дин / см.} \tag{2}$$

Зная поверхностное натяжение двух-, трех- и многокомпонентных расплавов и значение $\overline{\sigma}_i$ хотя бы одного из компонентов (принимаем известным $\overline{\sigma}_{SiO_2}$), можно простым вычислением по разности, переходя от простых к более сложным системам, поочередно найти значения σ_i других компонентов. При справедливости правила аддитивности эти значения будут оставаться постоянными в пределах ошибок опыта. Обработав таким путем экспериментальные материалы, опубликованные в предыдущей работе, мы нашли, что величины $\overline{\sigma}_i$ для большого ряда компонентов, действительно, остаются сравнительно стабильными и поэтому могут быть выражены постоянными усредненными числами. Однако наряду с компонентами со стабильными характеристиками $\overline{\sigma}_i$ имеется немало и таких компонентов, для которых значения $\overline{\sigma}_i$ выражаются сильно изменяющимися и часто резко отрицательными числами. Эти компоненты, в той или иной мере, являются поверхностно-активными. В их присутствии общая картина изменения поверхностного натяжения силикатных расплавов в зависимости от состава последних усложняется адсорбционными явлениями. Состав поверхностного слоя расплава становится отличным от состава расплава в объеме. Согласно закону Гиббса поверхностный слой расплава всегда обогащен компонентами, понижающими поверхностное натяжение.

В наиболее сильной степени эффект понижения поверхностного натяжения вызывается теми окислами элементов высшей валентности, которые отличаются малой растворимостью в силикатных расплавах и достаточной устойчивостью при высоких температурах.

Однако среди окислов, почти неограниченно растворяющихся в силикатных расплавах, также имеются такие, которые способны значительно понижать поверхностное натяжение. Это прежде всего — K_2O, PbO, B_2O_3. Особое положение последних в ряду прочих компонентов оправдывает целесообразность классификации компонентов не на две, а на три группы, как это предлагается нами в табл. 2.

Отнесенные к первой группе компоненты мало изменяют поверхностное натяжение силикатных расплавов. Это — поверхностно-неактивные компоненты. Они образуют с кремнеземом расплавы, поверхностное натяжение которых мало отклоняется от правила аддитивности, по крайней мере в области составов, соответствующих кислым силикатам. Величины $\overline{\sigma}_i$, количественно характеризующие эти компоненты в отношении их влияния на поверхностное натяжение расплавов, практически могут быть выражены постоянными усредненными числами. На собственном экспериментальном материале нами показано [1], что, пользуясь величинами $\overline{\sigma}_i$, возможен расчет поверхностного натяжения расплавов по аддитивной формуле с точностью $\pm 1-2\%$. Разумеется, такая точность не достигается при переходе к экспериментальным данным других исследователей. Числовые характеристики σ_i выведены применительно к данным, полученным по методу веса капель. Другая методика измерения σ дает и другие результаты. Например, поверхностное натяжение расплавов типа $Na_2O - CaO - SiO_2$,

измерения Пармели [6], оказывается в среднем на 2,5% ниже, чем следовало бы по нашим вычислениям. Учитывая трудности эксперимента, такое расхождение следует считать все же незначительным.

Имея в виду практические цели, мы не делаем различий между окисью и закисью марганца и железа по значениям их числовых характеристик $\bar{\sigma}_i$. Возможно, в обычных условиях, изменение степени окисления марганца и железа в силикатном расплаве, судя по нашим ориентировочным данным, мало сказывается на величине поверхностного натяжения расплава.

Таблица 2

Разделение компонентов на группы по их влиянию на поверхностное натяжение сложных силикатных расплавов на границе с воздухом

Группа	Наименование компонентов	Усредненные числовые характеристики $\bar{\sigma}_i$ компонентов (при температуре 1300°) в дин/см	Примечание
I Поверхностно-неактивные компоненты	SiO_2	290	К указанной группе по ориентировочным данным относятся также La_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3, GeO_2
	TiO_2	250	
	ZrO_2	(350)	
	SnO_2	(350)	
	Al_2O_3	580	
	BeO	390	
	MgO	520	
	CaO	510	
	SrO	490	
	BaO	470	
	ZnO	450	
	CdO	430	
	MnO, $MnO_{1,5}$	390	
	FeO, $FeO_{1,5}$	490	
	CoO	430	
	NiO	400	
	Li_2O	450	
	Na_2O	295	
	CaF_2	(420)	
II Компоненты промежуточного характера	K_2O	Величины $\bar{\sigma}_i$ являются переменными, очень низкими и могут быть отрицательными	Заметно снижают поверхностное натяжение также Na_3AlF_6 и Na_2SiF_6
	PbO		
	B_2O_3		
	Sb_2O_3		
	P_2O_5		
III Малорастворимые поверхностно-активные компоненты	As_2O_3	Величины $\bar{\sigma}_i$ являются переменными и отрицательными	В некоторых случаях активное действие оказывают также CeO_2 и ThO_2
	V_2O_5		
	WO_3		
	MoO_3		
	CrO_3 и Cr_2O_3		
	SO_3		

Числовые характеристики $\bar{\sigma}_i$ нами выведены для температуры 1300°. Поверхностное натяжение расплавов при других температурах может быть найдено путем введения приблизительной поправки. Практически можно считать, что при повышении температуры на 100° поверхностное натяжение уменьшается на 1%*.

* В присутствии поверхностно-активных компонентов большей частью наблюдается обратное явление, т. е. поверхностное натяжение растет с температурой.

Вопрос о применимости наших числовых характеристик $\overline{\sigma_i}$ для расчета поверхностного натяжения основных силикатных расплавов, например основных металлургических шлаков, остается открытым из-за почти полного отсутствия надежных экспериментальных данных, сравнимых по условиям их получения (методика, температура и пр.). Все же интересно отметить очень хорошее совпадение вычисленных и измеренных значений σ для шлака, имеющего состав: SiO_2 — 36%, FeO — 64% (молярных). По измерениям П. П. Казакевича и А. Ф. Кононенко [4] поверхностное натяжение такого шлака при температуре 1406° равно 415 дин/см. По расчету, вводя поправку на температуру, имеем $\sigma = 414$ дин/см. Однако по мере того, как количество SiO_2 в шлаке уменьшается, расхождение между вычисленными и измеренными значениями $\overline{\sigma}$ возрастает в сторону занижения первых. Парциальное значение $\overline{\sigma}_{FeO}$ для кислых расплавов приблизительно равно 490, в то время как поверхностное натяжение чистой закиси железа равно 585 дин/см (при температуре 1415°). Следует воздерживаться от попыток чрезмерного расширения границ применимости наших количественных характеристик. Они применимы предпочтительно к кислым расплавам, имеющим сложные составы.

Попытки аддитивного расчета поверхностного натяжения силикатных расплавов предпринимались ранее несколькими авторами. Так, еще Тиллотсон [5] предложил расчетные коэффициенты для нескольких окислов, отнесенные к весовым процентам. Однако Тиллотсон не располагал достоверными экспериментальными данными, и поэтому его коэффициенты неверны. Значительно позднее Дитцель [6], а затем Лайон [7], предложили новые коэффициенты на том же принципе. Оба автора строят свои выводы, главным образом, на основании экспериментальных данных Пармели и его сотрудников.

Выводы Дитцеля и Лайона вызывают серьезные возражения, которые сводятся к следующему.

1. Экспериментальных материалов Пармели, которыми пользовались названные исследователи, совершенно недостаточно для серьезных обобщений, тем более что эти материалы относятся преимущественно к сложным промышленным стеклам, составленным из многих компонентов и часто в небольших количествах. Сложность и случайность составов не дает возможности правильно разобраться в существующих закономерностях.

2. Дитцель и Лайон не указывают ясно, каким путем ими были найдены расчетные коэффициенты. Простой подбор коэффициентов не может являться научным методом, ибо при этом возможна многозначность решения вопроса. Работы Дитцеля и Лайона не вызывают доверия уже хотя бы потому, что авторы характеризуют постоянными коэффициентами даже такие в значительной мере поверхностно-активные компоненты, как K_2O, PbO, B_2O_3, V_2O_5, что явно не соответствует действительности. Расчетный фактор для Na_2O, по данным авторов, в 2—3 раза меньше расчетного фактора для SiO_2. Как следует из изменения поверхностного натяжения бинарной системы Na_2O — SiO_2, это также неверно.

3. Неправдоподобным является мнение, что аддитивность поверхностного натяжения проявляется при выражении состава расплава в весовых процентах компонентов.

Расчет поверхностного натяжения по принципу аддитивности, при молярном выражении состава силикатов, возможен лишь для расплавов, не содержащих окислов II и III групп (по нашей классификации), так как только в этом случае можно говорить о приблизительном постоянстве коэффициентов, характеризующих компоненты. В присутствии окислов II и III групп изменение состава поверхности расплава совершенно не соответствует изменению состава расплава в объеме ввиду происходящих адсорбционных явлений. Правило аддитивности здесь явно не применимо. Поэтому следует отказаться от попыток выразить значения $\overline{\sigma_i}$ этих компонентов

некоторыми постоянными числовыми характеристиками. Поверхностное натяжение расплавов, содержащих окислы II и III групп, является сложной функцией состава. Более или менее точный расчет поверхностного натяжения таких расплавов простыми способами не осуществим. Можно лишь утверждать, что их поверхностное натяжение должно быть сравнительно пониженным.

Предлагаемая нами классификация компонентов по группам не является вполне строгой и не зависимой от условий взаимного количественного и качественного сочетания компонентов между собой. Между тремя группами компонентов нет резкой границы. Не исключено, что в зависимости от состава исходного расплава некоторые из компонентов могут переходить из одной группы в другую. Все же, как позволяет судить весь накопленный к настоящему времени экспериментальный материал, эта классификация оправдывается в огромном большинстве случаев.

При первом взгляде может возникнуть сомнение в правильности нашей классификации в отношении таких окислов, как ZrO_2 и SnO_2, которые, несмотря на их плохую растворимость в силикатных расплавах, отнесены к группе поверхностно-неактиных компонентов. Однако это сомнение становится неосновательным, если обратить внимание на то, что ZrO_2 и SnO_2 скорее трудно растворимы, чем мало растворимы. Между тем именно последнее является важным критерием при классификации.

Выводы

На основании накопленного к настоящему времени экспериментального материала предлагается классификация компонентов (окислов и солей) по их влиянию на поверхностное натяжение кислых силикатных расплавов на границе с воздухом.

Компоненты, которые могут иметь практическое значение в силикатных расплавах, классифицируются на три группы:

I группа — поверхностно-неактивные компоненты. Поверхностное натяжение образованных ими силикатных расплавов, находится в сравнительно простой зависимости от состава, мало отклоняясь от правила аддитивности. Найдены парциальные числовые характеристики $\bar{\sigma}_i$ этих компонентов, позволяющие вести расчет поверхностного натяжения расплавов по принципу аддитивности в широкой области составов.

II группа — компоненты промежуточного характера. Поверхностное натяжение расплавов, содержащих эти компоненты, находится в сложной функциональной зависимости от состава.

III группа — поверхностно-активные компоненты. Они характеризуются обычно малой растворимостью и достаточной устойчивостью в силикатных расплавах. Расплавы, содержащие компоненты этой группы, обладают свойствами поверхностно-активных растворов.

Легко испаряющиеся соединения, как, например, хлориды, бромиды и иодиды, хотя и являются по своей природе поверхностно-активными, но их действие не может проявиться на границе с воздухом.

Академия Наук СССР
Институт химии силикатов
Ленинград

Поступила
17.VII. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аппен, К. А. Шишов и С. С. Каялова, Журн. физ. химии, 26, 1131, 1952.
2. А. А. Аппен, Журн. прикл. химии, 24, 904, 1951.
3. А. А. Аппен, Труды ГОИ, вып. 110, 1938.
4. П. П. Казакевич и А. Ф. Кононенко, Журн. физ. химии, 14, 1118, 1940.
5. E. W. Tillotson, Journ. Ind. Eng. Chem., 3, 631, 1911; 4, 651, 1912.
6. A. Dietzel, Sprechsaal, 75, 82, 1942.
7. K. Lyon, Journ. Amer. Cer. Soc., 27, 186, 1944.

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ПАР + ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМАХ ИЗ ТРЕХ НЕОГРАНИЧЕННО СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Н. Д. Литвинов

В сообщении [1] был описан метод исследования изотермического равновесия между паром и жидкостью, а в сообщениях [2] и [3] метод был применен к исследованию четырех конкретных систем по опытным материалам автора.

Для большей объективности в оценке метода и с целью увеличения числа изученных систем представляет интерес применить разработанную методику к системам, изучавшимся другими авторами.

На основании данных Шрейнемакерса [4—6], Шмидта [7], Лефельда [8], Бредига и Байера [9] построены диаграммы состояния следующих двух систем:

1) четыреххлористый углерод + этанол + бензол при 50°C;

2) метанол + метилацетат + этилацетат при 40° С.

Поскольку в работах названных авторов нет опытных величин, кроме давления пара чистых компонентов, необходимых для расчета коэффициентов, то пришлось получить эти величины путем интерполяции. Такая интерполяция достаточно легко и точно осуществляется для двойных систем с их плоскостными кривыми. Значительно труднее интерполировать точку $\pi_{1/3}$. В этой связи представляет интерес оценить влияние неточности определения $\pi_{1/3}$ на окончательные результаты расчетов.

Для системы четыреххлористый углерод + этиловый спирт + бензол $\pi_{1/3}$ была определена равной 415 мм. Если при расчете взять это ее значение, то для смеси первой (табл. 3) получается:

$P_1 = 206,2$; $P_2 = 155,4$; $P_3 = 61,6$; $\pi = 423,2$, где P — парциальные давления, а π — общее давление пара.

Если положить $\pi_{1/3} = 410$, то для этой же смеси будет: $P_1 = 206,4$; $P_2 = 149,9$; $P_3 = 59,7$; $\pi = 416,0$. Опытное значение для этой точки: $\pi = 422$.

Из приведенного примера видно, что желательно по возможности точно определить значение $\pi_{1/3}$, но отклонения в 1—1,5% существенно на расчете не сказываются.

Система $CCl_4 + C_2H_5OH + C_6H_6$ при 50°C

Путем интерполяции были найдены следующие основные величины, приведенные в табл. 1.

По данным табл. 1 были определены коэффициенты в расчетных уравнениях и представлены в табл. 2.

Шрейнемакерс [4—6] приводит опытные значения общего давления пара для 44 различных тройных смесей. Для проверки из них были выбраны 10, расположенные, по возможности, равномерно по всему координатному треугольнику. Результаты проверки приведены в табл. 3.

Из рассмотрения табл. 3 видно, что расхождения вычисленных и опытных величин в большинстве случаев не превышают 2% и только в трех

Таблица 1

Основные точки системы

100%	95%	5%	0%	$\pi_{1/3}$
$P_1 = 311$ $P_1 = 311$ $P_2 = 223$	$\pi_{12} = 397$ $\pi_{13} = 309{,}7$ $\pi_{23} = 291$	$\pi_{12} = 268$ $\pi_{13} = 274$ $\pi_{23} = 322$	$P_2 = 223$ $P_3 = 270{,}9$ $P_3 = 270{,}9$	415

Таблица 2

Расчетные коэффициенты

$\frac{\alpha''_{12}}{2} = +3{,}2942$	$\frac{\beta''_{21}}{2} = +0{,}2595$	$\frac{\gamma''_{31}}{2} = +0{,}0656$
$\frac{\alpha''_{13}}{2} = +0{,}0291$	$\frac{\beta''_{23}}{2} = +1{,}8438$	$\frac{\gamma''_{32}}{2} = +1{,}7615$
$\frac{\alpha'''_{12}}{3} = -2{,}0238$	$\frac{\beta'''_{21}}{3} = +2{,}0238$	$\frac{\gamma'''_{31}}{3} = -0{,}0438$
$\frac{\alpha'''_{13}}{3} = +0{,}0438$	$\frac{\beta'''_{23}}{3} = -0{,}0539$	$\frac{\gamma'''_{32}}{3} = +0{,}0539$
$A_1 = +0{,}1617$	$B_1 = +1{,}6696$	$C_1 = -0{,}7794$
$A_2 = -1{,}3143$	$B_2 = +4{,}7571$	$C_2 = +0{,}6759$
$A_3 = +0{,}8072$	$B_3 = +2{,}6357$	$C_3 = +2{,}8971$

Таблица 3

Контрольные опыты

№ опытов	Состав жидкости в молярных долях			Общее давление π в мм		$\Delta\pi$ в %
	x_1	x_2	x_3	опытные	рассчитан.	
1	0,5370	0,2785	0,1845	422	423,2	0,3
2	0,4180	0,4380	0,1440	420	423,2	0,8
3	0,5500	0,0640	0,3860	387	369,4	4,9
4	0,4301	0,2665	0,3034	414	417,5	0,8
5	0,1895	0,6770	0,1335	393	404,2	2,8
6	0,2878	0,2540	0,4582	406	407,8	0,4
7	0,1780	0,5400	0,2820	400	408,6	2,1
8	0,0571	0,8500	0,0929	335	348,0	3,9
9	0,1122	0,1443	0,7435	380	373,5	1,7
10	0,0775	0,4080	0,5145	392	396,5	1,1

случаях (опыты № 3, 5 и 8) выходят за этот предел, но при этом не превышают 5%.

Учитывая, что система рассчитана по результатам исследований посторонних авторов и, в особенности, по интерполированным значениям основных расчетных величин, можно считать, что коэффициенты определены правильно и могут практически применяться. Пользуясь найденными коэффициентами, был проведен расчет всей диаграммы, результаты которого сведены в табл. 4 и даны на рис. 1.

Таблица 4

$CCl_4 + C_2H_5OH + C_6H_6$ при 50°C

№ точек	Давление в мм				№ точек	Давление в мм			
	P_1	P_2	P_3	π		P_1	P_2	P_3	π
1	0,0	223	0,0	223	34	82,3	160,5	161,4	404,2
2	102,5	201,6	0,0	304,1	35	42,2	161,4	191,8	395,4
3	0,0	204,4	117,4	321,8	36	0,0	162,0	222,5	384,5
4	181,8	183,3	0,0	365,1	37	278,9	148,3	0,0	427,2
5	85,2	186,9	97,8	369,9	38	244,3	149,1	30,7	424,1
6	0,0	192,0	171,9	363,9	39	210,3	149,8	60,5	420,6
7	233,7	168,8	0,0	402,5	40	176,7	149,0	89,4	415,1
8	148,6	173,1	79,6	401,3	41	143,2	148,5	117,9	409,6
9	71,7	178,0	143,5	393,2	42	109,3	147,2	146,2	402,7
10	0,0	184,0	196,2	380,2	43	74,6	145,6	174,5	394,7
11	262,5	158,7	0,0	421,2	44	38,4	143,6	203,2	385,1
12	190,5	162,9	64,4	417,4	45	0,0	141,2	232,7	373,9
13	124,3	167,8	118,1	410,2	46	286,8	120,1	0,0	406,9
14	61,5	173,0	165,0	399,5	47	256,9	119,5	27,6	404,0
15	0,0	179,2	206,7	385,9	48	225,7	118,2	56,0	399,9
16	275,1	153,2	0,0	428,3	49	194,8	116,3	83,5	394,6
17	215,6	157,0	51,5	424,1	50	163,9	113,7	111,8	389,4
18	159,9	161,2	97,0	418,1	51	132,7	110,8	137,7	381,2
19	106,3	165,8	138,0	410,1	52	101,3	107,4	164,8	373,5
20	53,5	170,2	175,9	399,6	53	68,9	103,7	192,1	364,7
21	0,0	175,4	211,7	387,1	54	35,8	99,6	219,9	354,8
22	277,7	151,6	0,0	429,3	55	0,0	95,4	248,1	343,5
23	229,0	154,9	42,1	426,0	56	311	0,0	0,0	311
24	182,5	158,1	80,6	421,2	57	280,0	0,0	27,7	307,7
25	137,4	161,3	116,5	415,2	58	249,2	0,0	55,2	304,4
26	92,7	164,6	150,5	407,8	59	218,5	0,0	82,7	301,2
27	47,3	167,8	183,5	398,6	60	188,0	0,0	109,9	297,9
28	0,0	171,2	216,2	387,4	61	157,5	0,0	137,0	294,7
29	277,8	152,1	0,0	429,9	62	127,0	0,0	163,8	290,8
30	236,7	154,4	35,2	426,3	63	96,1	0,0	190,5	286,5
31	197,5	156,3	68,9	422,7	64	64,3	0,0	217,2	282,0
32	159,2	157,9	100,3	417,4	65	32,9	0,0	244,0	276,9
33	121,1	159,3	131,1	411,5	66	0,0	0,0	270,9	270,9

В табл. 3 и 4, равно как и в последующих, принята нумерация компонентов по системе, описанной в сообщении [1].

Система расположения точек и их нумерация на координатном треугольнике та же, что была описана в сообщении [1]. Поэтому в табл. 4 концентрации не указаны, а заменены номерами точек.

На диаграмме рис. 1 изображены изотермо-изобары, соответствующие табл. 4, и кружочками нанесены опытные точки Шрейнемакерса. Характерным для этой диаграммы является широкое плоское плато и сильное крутое падение к чистым компонентам.

В этой системе имеются две двойные азеотропы в максимуме: между первым и вторым компонентами, с общим давлением 430 мм, и между вторым и третьим компонентами, с общим давлением 388 мм. Между первым и третьим компонентами общее давление пара изменяется равномерно без азеотропной точки.

Система $CH_3OH + CH_3COOCH_3 + CH_3COOC_2H_5$ при 40°

Этой системой занимались Бредиг и Байер [9]. Они исследовали две двойные системы: метанол + метилацетат и метанол + этилацетат. Третью двойную систему — метилацетат + этилацетат — они взяли из работы Шмидта [7].

Измерив общее давление пара нескольких тройных смесей и проанализировав пары для некоторых из них, фактически по шести точкам построили пространственную диаграмму тройной системы. Эту диаграмму можно рассматривать как весьма ориентировочную, передающую только ее характер, но не больше.

Здесь имеет место случай, когда интерполяция для определения значения $\pi_{1/2}$ невозможна за отсутствием соответствующих опытных данных.

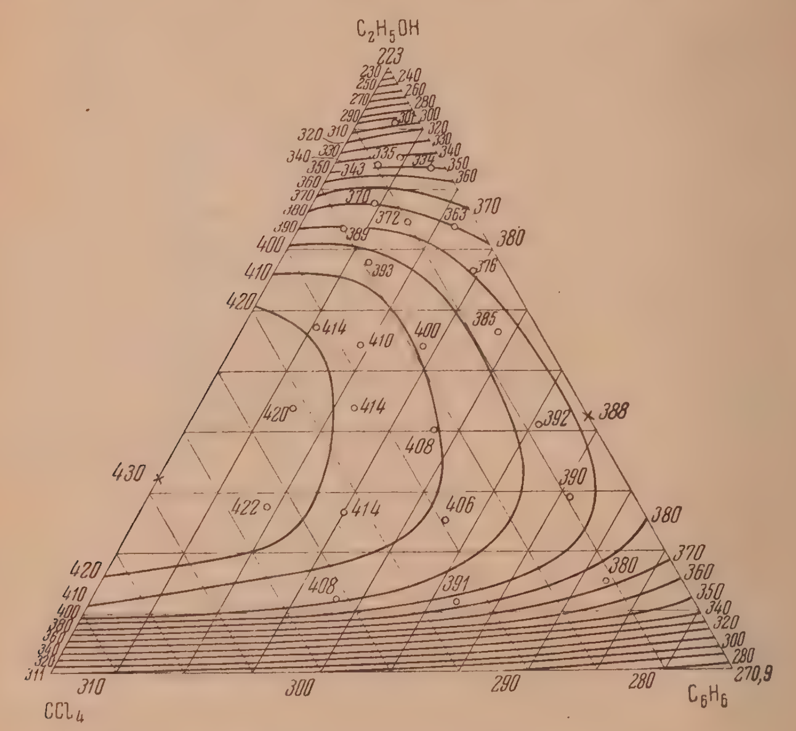


Рис. 1. Изотермо-изобары при 50° С для системы $CCl_4 + C_2H_5OH + C_6H_6$

Коэффициенты Маргулеса для всех трех двойных систем могут быть найдены. Коэффициенты A_2, A_3, B_1, B_2, B_3, C_1, C_2 и C_3 суть функции коэффициентов Маргулеса и коэффициента A_1 [1]. Поэтому, зная из анализа пара парциальные давления пара компонентов какой-нибудь смеси, можно заменить указанные коэффициенты через коэффициенты Маргулеса и A_1. Тогда получатся три уравнения:

$$P_1 = P_1 x_1 e^{(kM,\, A_1 x_2,\, x_3)},$$

$$P_2 = P_2 x_2 e^{\varphi\,(kM,\, A_1,\, x_1,\, x_3)},$$

$$P_3 = P_2 x_3 e^{\psi\,(kM,\, A_1,\, x_1,\, x_2)},$$

с одним неизвестным A_1. Символом kM обозначены коэффициенты Маргулеса. Из этих трех уравнений могут быть найдены три значения коэффициента A_1, для расчета же берется средняя величина как наиболее вероятная.

После определения коэффициентов Маргулеса по основным данным, приведенным в табл. 5, были рассчитаны три значения величины A_1 по опыту Бредига и Байера, который приведен в табл. 6

Таблица 5

Основные точки системы

100%	95%	5%	0%
$P_1 = 243{,}5$ $P_1 = 243{,}5$ $P_2 = 400{,}4$	$\pi_{12} = 306{,}0$ $\pi_{13} = 270{,}0$ $\pi_{23} = 394{,}5$	$\pi_{12} = 419{,}5$ $\pi_{13} = 215{,}0$ $\pi_{23} = 211{,}0$	$P_2 = 400{,}4$ $P_3 = 186{,}3$ $P_3 = 186{,}3$

Таблица 6

Общее давление	Метанол		Метилацетат		Этилацетат	
	x_1'	x_1''	x_2'	x_2''	x_3'	x_3''
320,6	0,149	0,296	0,196	0,344	0,655	0,360

Из таблицы следует: $P_1 = 94{,}9$; $P_2 = 110{,}3$; $P_3 = 115{,}4$. Полученные значения A_1 следующие:

$$A_1' = +1{,}487;\ A_1'' = +4{,}316;\ A_1''' = +3{,}221;$$

для расчетов взята средняя величина, равная

$$A_1 = +3{,}008.$$

По данным табл. 5 и среднему значению A_1 были определены коэффициенты для расчетных уравнений, сведенные в табл. 7.

Таблица 7

Расчетные коэффициенты

$\frac{\alpha_{12}''}{2} = +1{,}6074$	$\frac{\beta_{21}''}{2} = +0{,}9402$	$\frac{\gamma_{31}''}{2} = +0{,}8696$
$\frac{\alpha_{13}''}{2} = +1{,}7677$	$\frac{\beta_{23}''}{2} = +0{,}2238$	$\frac{\gamma_{32}''}{2} = +0{,}7367$
$\frac{\alpha_{12}'''}{3} = -0{,}4448$	$\frac{\beta_{21}'''}{3} = +0{,}4448$	$\frac{\gamma_{31}'''}{3} = +0{,}5987$
$\frac{\alpha_{13}'''}{3} = -0{,}5987$	$\frac{\beta_{23}'''}{3} = +0{,}3432$	$\frac{\gamma_{32}'''}{3} = -0{,}3432$
$A_1 = +3{,}008$	$B_1 = +0{,}417$	$C_1 = +0{,}773$
$A_2 = -1{,}545$	$B_2 = -0{,}210$	$C_2 = -0{,}246$
$A_3 = -2{,}042$	$B_3 = +0{,}287$	$C_3 = -0{,}743$

Для проверки найденных коэффициентов были рассчитаны все давления для четырех смесей, опытные данные по которым приведены в работе Бредига и Байера [9]. Результаты расчетов представлены в табл. 8.

Анализируя табл. 8, приходится признать, что в этой системе совпадение опытных и рассчитанных величин хуже, чем в других системах [1—3];

Таблица 8

$CH_3OH + CH_3COOCH_3 + CH_3COOC_2H_5$ при 40°C

Состав жидкости в мол. долях	Давление опытное (в мм)		Давление рассчитанное (в мм)	
	парциальное	общее	парциальное	общее
$x_1 = 0,291$ $x_2 = 0,564$ $x_3 = 0,145$	Неизвестно	415,4	$P_1 = 131,4$ $P_2 = 252,8$ $P_3 = 36,8$	421,0
$x_1 = 0,277$ $x_2 = 0,560$ $x_3 = 0,163$	$P_1 = 129,9$ $P_2 = 262,3$ $P_3 = 8,8$	401,2	$P_1 = 131,4$ $P_2 = 246,5$ $P_3 = 40,6$	413,1
$x_1 = 0,250$ $x_2 = 0,524$ $x_3 = 0,226$	$P_1 = 123,6$ $P_2 = 247,2$ $P_3 = 9,7$	386,7	$P_1 = 118,5$ $P_2 = 233,1$ $P_3 = 54,5$	406,1
$x_1 = 0,212$ $x_2 = 0,408$ $x_3 = 0,380$	$P_1 = 108,1$ $P_2 = 165,5$ $P_3 = 83,1$	356,8	$P_1 = 104,8$ $P_2 = 187,3$ $P_3 = 84,9$	377,0

Таблица 9

$CH_3OH + CH_3COOCH_3 + CH_3COOC_2H_5$ при 40°C

№ точек	Давление в мм				№ точек	Давление в мм			
	P_1	P_2	P_3	π		P_1	P_2	P_3	π
1	0,0	400,4	0,0	400,4	34	100,8	145,5	105,7	352,0
2	64,7	363,9	0,0	428,6	35	58,5	146,5	121,3	326,3
3	0,0	361,3	26,3	387,6	36	0,0	150,7	138,0	288,7
4	108,4	333,7	0,0	442,1	37	207,0	183,5	0,0	390,5
5	60,5	325,8	25,1	411,7	38	193,6	151,4	38,3	383,3
6	0,0	324,1	50,1	374,2	39	181,8	130,4	63,1	375,3
7	137,8	308,7	0,0	446,5	40	169,2	118,1	80,8	368,1
8	105,4	293,3	25,4	424,1	41	153,7	109,0	95,3	358,0
9	60,7	288,9	48,7	398,3	42	132,3	104,9	108,6	345,8
10	0,0	288,7	71,3	360,0	43	102,5	104,0	122,3	328,8
11	157,4	287,4	0,0	444,8	44	59,8	105,9	136,9	302,6
12	134,8	268,4	25,9	429,1	45	0,0	110,2	153,1	263,3
13	103,0	257,7	48,5	409,1	46	222,6	118,6	0,0	346,2
14	59,3	253,5	69,5	382,3	47	206,7	98,1	46,3	351,1
15	0,0	254,6	90,2	344,8	48	194,2	78,3	73,2	345,7
16	172,1	267,8	0,0	439,9	49	183,1	68,2	90,5	341,8
17	155,0	243,5	27,2	425,7	50	171,4	61,8	103,5	336,7
18	132,4	228,7	49,5	410,6	51	156,4	58,1	114,8	329,3
19	101,3	220,9	69,4	391,6	52	135,8	56,6	126,1	318,5
20	58,4	218,7	89,2	366,3	53	105,9	56,8	138,5	301,2
21	0,0	221,0	107,3	328,3	54	62,2	58,5	152,5	273,2
22	183,7	247,4	0,0	431,1	55	0,0	61,6	168,9	230,5
23	169,9	218,5	29,5	417,9	56	243,5	0,0	0,0	343,5
24	153,1	200,0	52,0	405,1	57	222,9	0,0	58,3	281,2
25	131,3	189,0	71,3	391,6	58	208,1	0,0	88,3	296,4
26	100,5	184,0	88,3	372,8	59	196,6	0,0	105,1	301,7
27	58,0	183,4	105,4	346,8	60	186,6	0,0	116,0	302,4
28	0,0	186,9	123,0	309,9	61	175,6	0,0	124,7	300,3
29	194,6	221,8	0,0	416,4	62	161,7	0,0	135,5	295,2
30	182,1	189,6	33,1	404,8	63	141,5	0,0	143,3	284,8
31	168,9	168,6	56,3	393,8	64	111,1	0,0	155,1	266,2
32	152,7	155,5	74,6	382,8	65	65,0	0,0	169,2	235,1
33	131,0	148,3	90,5	369,8	66	0,0	0,0	186,3	186,3

причина этого полностью не ясна. Обращают на себя внимание два обстоятельства: во-первых, совпадение значений по P_1 удовлетворительное, по P_2 в двух случаях результат занижен и в одном случае завышен, по P_3 сильно завышен в двух опытах и хорошо совпадает в третьем. Возможно, как это часто делается, анализировались два компонента, а третий находился по разности. Тогда все ошибки анализа ложатся на этот компонент и при сравнительно малой величине P_3 это могло особенно сильно сказаться.

То, что величины A_1', A''_1 и A_1''' сильно разнятся между собой, повидимому, подтверждает предположение о невысоком качестве анализа.

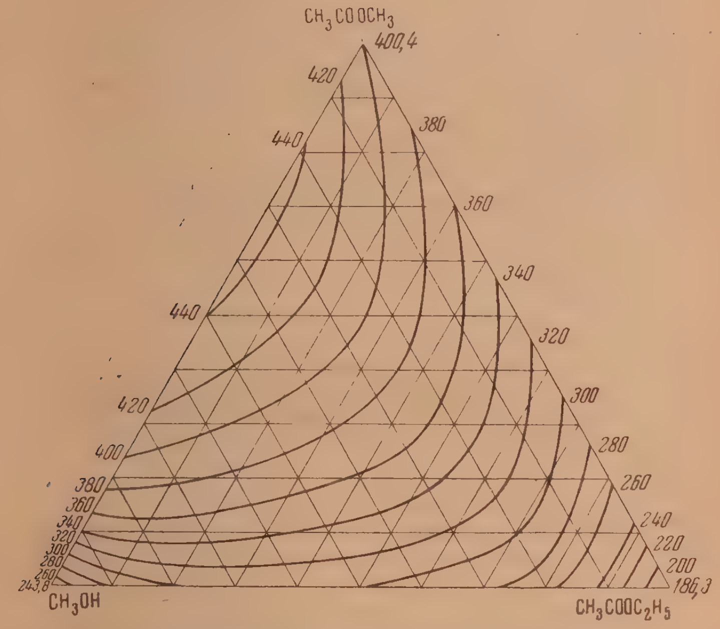


Рис. 2. Изотермо-изобары при 40° С для системы
$CH_3OH + CH_3COOCH_3 + CH_3COOC_2H_5$

Во-вторых, определение A_1 через парциальные давления значительно менее точно, чем при помощи опытной величины $\pi_{1/3}$.

В силу всего сказанного цифровой материал, приведенный в табл. 9, а также график изотермо-изобар, изображенный на рис. 2, могут рассматриваться только как ориентировочные, с большей или меньшей степенью приближения характеризующие систему. При этом рассчитанное общее давление пара лучше совпадает с опытным, чем парциальные давления.

Выводы

1. Используя экспериментальный материал, приведенный различными авторами, путем графической и алгебраической интерполяции были определены числовые значения основных величин, необходимых для нахождения коэффициентов в расчетных уравнениях.

2. Рассчитаны и построены полные диаграммы изотермического равновесия пар + жидкость для двух тройных систем:

$$CCl_4 + C_2H_5OH + C_6H_6 \quad \text{при} \quad 50°\,C;$$
$$CH_3OH + CH_3COOCH_3 + CH_3COOC_2H_5 \quad \text{при} \quad 40°\,C.$$

3. Показана возможность расчета равновесия по сравнительно небольшому числу опытных данных.

Поступила
18.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, **26**, 898, 1952.
2. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, **26**, 1144, 1952.
3. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, **26**, 1152, 1952.
4. F. A. H. Schreinemakers, Zs. phys. Chem., **47**, 445. 1904.
5. F. A. H. Schreinemakers, Zs. phys. Chem., **48**, 257, 1904.
6. F. A. H. Schreinemakers, Zs. phys. Chem., **50**, 169, 1904.
7. G. C. Schmidt, Zs. phys. Chem., **121**, 221, 1926.
8. Lehfeld, Zs. phys. Chem., **29**, 498, 1899.
9. G. Bredig, Bayr, Zs. phys. Chem., **130**, 15, 1927.

КИНЕТИКА РАСПАДА ЭТАНА В ПРИСУТСТВИИ ПРОПИЛЕНА ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

А. Д. Степухович и А. Г. Финкель

Тормозящее действие добавок пропилена на скорость распада этана при низких давлениях впервые изучалось в нашей работе [1]. На примерах изучения влияния добавок пропилена на скорость распада этана и изобутана [2, 3] одним из нас была дана количественная трактовка тормозящего действия добавок на распад парафиновых углеводородов вообще, а также даны термодинамические и кинетические обоснования механизма торможения пропиленом. Влияние добавок пропилена на распад углеводородов изучалось в указанных работах только при одной температуре и к тому же настолько высокой, что уже за первую минуту успевало скопиться некоторое количество продуктов, в свою очередь затормаживающе действующих на скорость распада. Например, в случае этана распад за первую минуту, соответствующую первому замеру, достигал при начальном давлении распадающегося этана, равном около 10 мм, нескольких процентов (приблизительно 4). Поэтому представляет интерес изучение влияния температуры на эффект торможения пропиленом, а также изучение тормозящего действия добавок в условиях медленного распада, при более низких температурах и давлениях, когда торможением продуктами распада за первую минуту можно пренебречь и отчетливее выделить долю тормозящего действия добавки из общего эффекта совместного влияния добавки и тормозящих продуктов реакции. Известно также [1], что чем ниже начальные давления распадающегося углеводорода (этана), тем с большей точностью можно рассчитывать скорость по уравнению для мономолекулярных реакций.

В настоящей работе мы стремимся восполнить этот пробел и проверить распространимость общих заключений [2, 3] для более широкой области температур и более низких давлений. С этой целью были поставлены две серии опытов по распаду этана, одинаковых во всех отношениях, но при различных температурах. Поставленные опыты от ранее проведенных [1] отличались тем, что торможение изучалось при более низких давлениях распадающегося углеводорода.

Аппаратура и методика работы

Опыты по термическому распаду чистого этана и этана с добавками пропилена проводились статическим методом. Реактором служила кварцевая колба емкостью, в 200 мл, которая на шлифе присоединялась к вакуумной установке. Реактор помещался в электрическую печь, нагрев которой регулировался при помощи реостата. Температура реакции измерялась при помощи хромельалюмелевой термопары обычным компенсационным методом. Горячий спай термопары помещался в узкую кварцевую трубку, впаянную в реактор и доходившую почти до дна реактора, а холодный спай термопары находился при температуре тающего льда. Колебания температуры в течение опыта не превышали $\pm 1°$. Перед каждым опытом вся система откачивалась до 10^{-4}—10^{-5} мм при помощи форвакуумного и диффузионного насосов. Давление в реакторе измерялось манометром Мак-Леода.

Этан синтезировался по реакции Гриньяра и после очистки от примесей, следов воздуха и химического анализа (прибор Орса и сжигание) перепускался в газовую емкость, припаянную к решетке установки. Пропилен получался дегидратацией н. пропилового спирта, путем пропускания паров последнего над глиноземом, и очи-

щался от следов воздуха подобно этану, после чего запускался в установку. Чистые газы хранились в различных колбах, соединенных с установкой. Перед впуском каждой порции газа (этан и пропилен) в реактор газ вымораживался в ловушке, служившей предреактором, погружаемой в жидкий воздух, и откачивался для удаления следов воздуха. Затем жидкий воздух удалялся, углеводород испарялся в предреакторе и быстро перепускался в реактор, температура которого заранее устанавливалась равной температуре опыта. В опытах с добавками пропилена последний впускался в нагретый реактор, а через 3—5 мин., необходимые для вымораживания, откачки и испарения газа, в реактор впускался этан. Через 3—4 сек. (время, вполне достаточное для выравнивания давления) во всех сообщающихся частях установки и нагревания холодного газа реактор с манометром Мак-Леода отключались от остальной части установки и измерялось начальное давление в реакторе.

В опытах с добавками пропилена прослеживалось изменение давления добавки вплоть до впуска этана в реактор. Это изменение во всех опытах при выбранных температурах было крайне незначительным, что позволяет считать пропилен устойчивым при температурах опытов. Давление этана определялось из общего давления и давления добавки. Выбранные условия опытов (557 —581° С, $P_{C_2H_6} = 4{,}5—7$ мм, распад проводился не более чем на 15—20%) гарантировали от вторичных реакций полимеризации этилена и метанообразования, так как эти процессы являются в основном бимолекулярными и в указанных условиях опытов протекают незначительно. По данным ряда авторов [4, 5], при температуре до 700° С и неглубоком превращении главными продуктами распада являются водород и этилен. Следовательно, в условиях наших опытов процент распада этана с хорошей точностью определяется по отношению увеличения давления в реакторе к начальному давлению.

Далее, проводились две серии опытов по термическому распаду этана с добавками пропилена при температурах 557 и 581°С. Для каждой температуры ставились опыты по распаду чистого этана, с которыми сравнивались опыты по распаду этана с добавками пропилена. Опыты с чистым этаном проводились при начальных давлениях 4,4—6,7 мм и результаты их представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние времени реакции на константу скорости распада этана, вычисленную по уравнению для реакций первого порядка

$P_{C_2H_6}$, мм	τ мин. / $k_1 \cdot 10^3$						
	1,5	3	4,5	6	7,5	9	10,5
			$T = 830$°K				
4,40	1,19	1,16	1,10	1,02	1,08	0,94	0,99
5,13	1,42	1,47	1,26	1,29	1,32	1,26	1,23
5,26	1,76	1,61	1,37	1,31	1,25	1,21	1,18
6,62	1,75	1,26	1,08	0,96	0,90	0,81	0,79
5,85	1,39	1,35	1,37	1,30	1,26	1,18	1,15
			$T° = 854$°K				
5,21	3,60	2,95	2,51	2,35	2,27	2,11	—
6,74	3,15	2,50	2,30	1,99	—	—	—

Приведенные в табл. 1 значения констант скорости распада этана, вычисленные по уравнению для мономолекулярных реакций для 557 и 581°С, показывают, что при 557° С константа скорости сохраняет постоянство приблизительно до 8% распада, а затем с увеличением процента распада

незначительно падает (рис. 1). При 581°C и том же начальном давлении распадающегося этана падение константы скорости становится более заметным (рис. 2) и распад этана при 581° С подчиняется уравнению самотормозящихся мономолекулярных реакций [6]:

$$K = \frac{2{,}303}{\tau}\lg\frac{100}{100-x} - \beta\frac{x}{\tau}, \qquad (1)$$

в котором x — процент распавшегося углеводорода, τ — время распада в минутах, K — постоянная. В табл. 2 приведены значения $\frac{x}{\tau}$ для

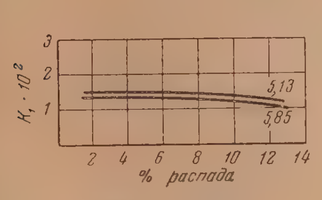


Рис. 1. 557° С

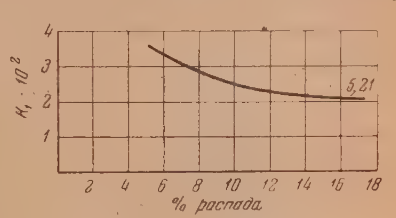


Рис. 2. 581° С

Таблица 2

Зависимость константы скорости распада этана, вычисленной по уравнению для реакций первого порядка от $\frac{x}{\tau}$ при 854°K

$P_{C_2H_6}$, мм	τ мин											
	Значения $\frac{x}{\tau}$						$k_1 \cdot 10^2$					
	1,5	3	4,5	6	7,5	9	1,5	3	4,5	6	7,5	9
5,21	3,51	2,83	2,37	2,19	2,08	1,92	3,60	2,95	2,51	2,35	2,27	2,11
6,74	3,08	2,48	2,18	1,88	—	—	3,15	2,50	2,30	1,99	—	—

опытов, поставленных при 581°C, и, как показывает рис. 3, K в зависимости от $\frac{x}{\tau}$ дает прямую, из наклона которой для β получается величина $0{,}7 \pm 0{,}1$. Падение константы скорости с глубиной распада нельзя объяснить приближением реакции к состоянию равновесия, как показывает произведенный нами расчет по уравнению А. А. Введенского [7] для константы равновесия реакции дегидрогенизации этана. При давлении этана, равном 6 мм, и температурах 567—591° С рассчитанные значения константы равновесия соответствуют 75—87% распада. В наших же опытах распад происходил на глубину, не большую 20%. Эта часть опытов находится в хорошем согласии с данными по распаду этана, полученными нами ранее [1] для более высокой температуры (612° С).

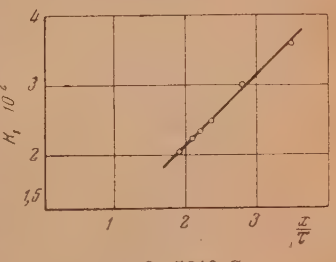


Рис. 3. 581° С

Распад этана с добавками пропилена

Опыты по распаду этана с добавками пропилена проводились при тех же температурах и приблизительно одинаковом начальном давлении этана (соответствующем давлению в опытах с чистым этаном, см. табл. 1),

но при различных парциальных давлениях пропилена (от 0,05 до 2 мм). Таким образом, процент добавки от начального давления углеводорода изменялся в пределах от 1 (приблизительно) до 40. Результаты опытов представлены в табл. 3, в которой приведены значения констант скорости распада этана, заторможенного добавками пропилена, рассчитан по уравнению реакций первого порядка для времени, равного полутора минутам*. Данные табл. 3 показывают, что с увеличением доба-

Таблица 3

Влияние пропилена на скорость распада этана при различных температурах

$p_{C_2H_6}$, мм	$p_{C_3H_6}$ мм	$\% C_3H_6$,	Концентр. $C_3H_6 \frac{моль}{литр} \cdot 10^5$	% распавш. C_2H_6 за 1,5 мин.	$k_1 \cdot 10^3$	Скорость распада за 1,5 мин. $w \times 10^6$	$\frac{1}{w - w_0} \cdot 10^{-6}$
			$T = 830° K$ (557° C)				
5,26	—	—	—	2,6	1,76	1,83	—
5,84	0,095	1,63	0,116	1,86	1,13	1,29	0,88
4,95	0,225	3,77	0,44	0,91	0,61	0,59	2,30
5,64	0,88	15,65	1,70	0,55	0,37	0,40	4,13
5,91	1,01	17,18	1,97	0,74	0,40	0,57	2,43
5,27	1,96	31,11	3,78	0,23	0,16	0,16	—
			$T = 854° K$ (581° C)				
5,21	—	—	—	5,26	3,60	3,71	—
5,42	0,06	1,04	0,11	5,20	3,57	3,83	0,55
5,13	0,69	13,42	1,29	4,51	3,07	3,10	0,91
5,50	1,19	21,67	2,23	3,93	2,67	2,90	1,16
5,38	1,89	35,13	3,55	3,59	2,44	2,55	1,82
4,68	1,81	38,64	3,4	3,24	2,10	2,00	—
5,26	1,76	33,53	3,31	3,01	2,03	2,07	—

вок пропилена константа скорости уменьшается. При 557 °С наиболее резкое замедление распада происходит с увеличением содержания пропилена приблизительно до 15%. С дальнейшим увеличением пропилена до ~40% константа скорости уменьшается в меньшей степени. В серии опытов при 581° С не наблюдается такого быстрого уменьшения константы скорости с увеличением добавок пропилена, как в опытах при 557° С и константа скорости изменяется с увеличением добавки пропилена вплоть до 30—35% от начального давления углеводорода. Как и в опытах при 557° С, так и при 581° С приблизительно достигалась скорость распада, соответствующая состоянию насыщения в тормозящем действии пропилена, которая называется остаточной скоростью и обозначается через w_0 [3]. Из табл. 3 следует, что скорость распада этана с добавками пропилена стремится к некоторому значению w_0. В столбце 7 табл. 3 приведены скорости распада чистого этана и этана в присутствии различных добавок пропилена, рассчитанные по уравнению $w = k_1 C_{C_2H_6}$, для первых полутора минут (второй замер манометром), когда продукты распада еще не успели заметно накопиться и самоторможением в первом приближении можно пренебречь. На рис. 4 и 5 изображены зависимости скорости распада этана от концентрации пропилена. Графики показывают отмеченные особенности замедления скорости при различных температурах. Чтобы убедиться в том, что уменьшение скорости распада этана с увеличением концентрации

* Замер давления на манометре занимал приблизительно 1,5 мин., благодаря наличию ловушки, предохраняющей при измерениях от проникновения пузырьков воздуха.

пропилена является результатом торможения реакции, именно пропиленом, а не продуктами его распада или продуктами полимеризации его, были поставлены опыты с чистым пропиленом при тех же температурах и давлении пропилена, соответствующем максимальному из тех, которые мы использовали в опытах с добавками (около 1,5 мм). Эти опыты показали,

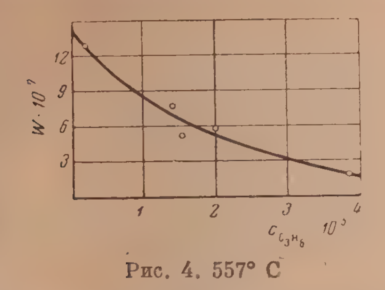


Рис. 4. 557° С

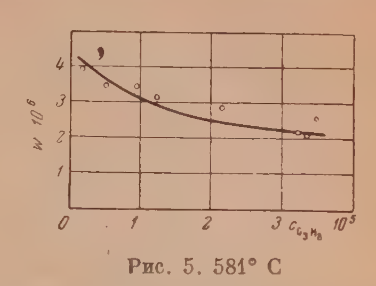


Рис. 5. 581° С

что давление пропилена за первые 3 мин. крайне незначительно уменьшается (на 1—2%), но за последующие 10 мин. не претерпевает никаких изменений в пределах точности отсчетов. Так как в области 800° и 900°K полимеризация пропилена почти не имеет места, то результат незначительного уменьшения давления, повидимому, связан с адсорбционным эффектом за первые минуты после впуска пропилена в реактор. Количественная обработка полученных данных производилась по уравнению [3]

$$\frac{1}{w - w_0} = A + BC_{\text{доб}}. \qquad (2)$$

Рассчитанные по опытным данным значения $\frac{1}{w - w_0}$ для различных концентраций пропилена приведены в столбце 8, а концентрация пропилена — в столбце 4 табл. 3. Как видно из рис. 6, полученные величины для серии опытов при более высокой температуре удовлетворительно укладываются на прямую в координатах $\frac{1}{w - w_0}$ и $c_{\text{доб}}$. Для серии опытов при 557° С опытные точки обнаруживают некоторый разброс, что может быть связано с меньшей точностью опытных данных для этой температуры. В уравнении (2) константа B определяется тангенсом угла наклона прямой. С другой стороны, величина B определяет удельную скорость торможения пропиленом при данной температуре, отнесенную к скорости, с которой тепловое движение поставляет активные центры для реакции $\left(B = \frac{k}{a}\right)$ [2,3]. С изменением температуры наклон прямой изменяется.

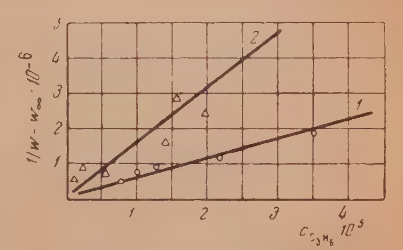


Рис. 6. *1*—581°С; *2*—557°С

При 581° С наклон прямой меньший, чем при 557°. Следовательно, с повышением температуры тормозящее влияние пропилена уменьшается. Это можно объяснить тем, что с возрастанием температуры скорость образования активных центров растет сильнее, чем скорость связывания активных центров пропиленом, которая вследствие малой энергии активации реакции торможения имеет низкий температурный коэффициент. Однако вероятной причиной ослабления эффекта торможения пропиленом с повышением температуры может явиться также меньшая устойчивость изопропил- и изобутил-радикалов при повышенных температурах. С повышением температуры может возрастать доля активных радикалов от их общей концентрации, участвующих в развитии цепи, при одинаковых концентрациях основного вещества и замедляющей добавки.

Выводы

1. Изучена кинетика термического распада этана в зависимости от добавок пропилена при двух различных температурах и давлении этана 5,5—6 мм.

2. Показано, что скорость термического распада этана, заторможенного добавками пропилена, подчиняется с изменением концентрации пропилена уравнению, полученному А. Д. Степуховичем [3].

3. С возрастанием температуры (от 557 до 581° С) тормозящее действие пропилена уменьшается, что можно объяснить смещением равновесия при элементарной реакции $C_3H_6 + H \rightleftarrows$ *изо*-C_3H_7 влево, т. е. меньшей стабильностью изопропил - радикалов (и изобутил-радикалов) при более высоких температурах. Причину снижения тормозящего действия с повышением температуры можно видеть и в соотношении температурных коэффициентов реакции торможения, зарождения и развития активных центров.

4. Скорость распада этана при давлениях 4,5—7 мм и при температуре 557° С приблизительно описывается уравнением для скорости реакции первого порядка и $\beta = 0$. При 581° С и тех же давлениях скорость распада описывается уравнением самотормозящихся реакций первого порядка (А. В. Фроста и А. И. Динцеса [6]), что хорошо согласуется с выводами прежней работы [1].

5. Методом «прямой» [2] для трактовки опытов по торможению добавками показано, что распад этана в области от 557 до 612° С является цепной реакцией в области изученных давлений.

Саратовский государственный
университет

Поступила
25.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Динцес, А. Д. Степухович, А. В. Фрост, Журн. общ. химии, 7, 1754, 1937.
2. А. Д. Степухович, Журн. общ. химии, 15, 341, 1945.
3. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, 24, 513, 1950.
4. Pease, Durgan, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 2715, 1928.
5. Херд, Пиролиз соединений углерода, ГОНТИ, 1938, стр. 45.
6. А. И. Динцес, А. В. Фрост, ДАН, 3, 7, 510, 1934.
7. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостоптехиздат, 1949.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА ЭТАНА В ПРИСУТСТВИИ ПРОПИЛЕНА

А. Д. Степухович и А. Г. Финкель

В настоящей статье будет проведено обсуждение полученных нами результатов по распаду этана с добавками пропилена с точки зрения механизма цепного распада через радикалы. Очевидно, что предполагаемая схема цепного распада этана через радикалы должна удовлетворять следующим условиям.

1. При небольшом проценте распада чистого этана в условиях низких давлений схема распада должна приводить к первому порядку для суммарной скорости реакции [1, 2].

2. При глубоком превращении этана, при отсутствии тормозящих добавок, схема должна приводить к самотормозящейся продуктами распада реакции первого порядка, хорошо описываемой эмпирическим уравнением [3].

3. При неглубоком превращении этана в присутствии тормозящих добавок пропилена из схемы распада должно получаться уравнение, выведенное А. Д. Степуховичем [4] для зависимости скорости от концентрации тормозящей добавки.

Первому условию вполне удовлетворяет цепная схема распада этана, рассмотренная в работе Райса и Герцфельда [5], которая приводит для суммарной скорости реакции к уравнению скорости реакций первого порядка. Но при расчетах авторами для некоторых элементарных реакций использовались неверные значения энергии активации.

Второму условию может удовлетворять предположение об обратимости в условиях распада элементарной реакции $C_2H_5 \rightleftarrows C_2H_4 + H$, положенное А. В. Фростом в основу измененной схемы [6] распада этана. Для неглубокого распада можно не принимать во внимание обратимость реакции $\overline{C_2H_5} \rightleftarrows C_2H_4 + H$. Ниже мы рассмотрим приведенную схему распада этана на небольшую глубину в присутствии пропилена и постараемся показать, что она удовлетворяет условию 3 (см. схему на стр. 1420).

В приведенной схеме k_n — константа скорости, s_n — стерический фактор и E_n — энергия активации реакции номера n. По сравнению с величинами энергий активации, принимаемых для элементарных реакций в прежних схемах [4], мы приняли меньшие значения энергий активации для реакций 1, 2, 4, так как в свете более поздних экспериментальных данных энергии активации реакций 2 и 4 были явно завышенными. Стерический фактор для мономолекулярных реакций, согласно вычислениями А. Д. Степуховича и Л. М. Тимонина [7], мы приняли равным единице и для энергии активации реакции зарождения цепи (первичный распад) взята величина прочности C — C-связи, соответствующая минимальной оценке величины теплоты сублимации для углерода. Из возможных реакций обрыва цепи в случае распада чистого этана наиболее существенной реакцией является реакция 5 в соответствии с данными по анализу состава продуктов. Реакции обрыва цепи на молекулах пропилена 6 и 7 являются реакциями связывания активных радикалов (H, $\overline{CH_3}$) с образованием неактивных и относительно устойчивых типа изопропил- и изобу-

Схема распада этана в присутствии пропилена

№	Реакция	Константа скорости	Стерич. фактор	Энергия активации в ккал
1	$C_2H_6 \rightleftarrows 2\overline{CH_3}$	k_1	$s_1 = 1$	$E_1 = 65,4$
2	$\overline{CH_2} + C_2H_6 \rightleftarrows CH_4 + \overline{C_2H_5}$	k_2	$s_2 = 1$	$E_1 = 12$
3	$\overline{C_2H_5} \rightleftarrows C_2H_4 + H$	k_3	$s_3 = 1$	$E_3 = 49$
4	$H + C_2H_6 \rightleftarrows H_2 + \overline{C_2H_5}$	k_4	$s_4 = 0,1$	$E_4 = 11,4$
5	$H + \overline{C_2H_5} \rightleftarrows H_2 + C_2H_4$	k_5	$s_5 = 0,001$	$E_5 = 4$
6	$\overline{CH_3} + C_3H_6 \rightleftarrows$ *изо*-$\overline{C_4H_9}$	k_6	$s_6 = 1$	$E_6 = 13,5$
7	$H + C_3H_6 \rightleftarrows$ *изо*-$\overline{C_3H_7}$	k_6	$s_6 = 1$	$E_6 = 13,5$

тил-радикалов. Образующиеся в результате реакций 6 и 7 из *изо*-$\overline{C_4H_9}$ и *изо*-C_3H_7-радикалы в последующем могут рекомбинироваться между собой и захватываться стенкой или давать более сложные продукты, и дальнейшее поведение их мы не прослеживаем в нашей схеме, считая, что в первом приближении это не сильно скажется на выводах, касающихся кинетики процесса в целом.

Энергии активации реакций 6 и 7 приняты одинаковыми, так как у нас нет возможности различать их. Согласно вычислениям А. Д. Степуховича и Ю. С. Брусиловской [8] для стерического фактора реакции связывания атомарного водорода пропиленом получается весьма малая величина ($s_6 = 10^{-4}$) при малой величине энергии активации. С расчетной точки зрения, для величины k_6 это эквивалентно принятым нами для этой реакции значениям $s_6 = 1$ и $E_6 = 13,5$ ккал.

На основании приведенных в схеме величин для стерических факторов и энергий активации рассчитывались константы скоростей отдельных элементарных реакций при 830 и 854° K*, с которыми производился далее анализ полученных зависимостей.

Введем следующие обозначения для концентраций исходных молекул и промежуточных радикалов, принимающих участие в схеме распада:

$$[C_2H_6] = x_1;\ [C_3H_6] = x_0;\ [CH_3] = x_2;\ [C_2H_5] = x_3 \text{ и } [H] = x_4.$$

Для изменения концентраций промежуточных продуктов в течение реакции, исходя из нашей схемы, можно написать следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{dx_2}{dt} &= 2k_1 x_1 - k_2 x_1 x_2 - k_6 x_2 x_0, \\ \frac{dx_3}{dt} &= k_2 x_1 x_2 - k_3 x_3 + k_4 x_1 x_4 - k_5 x_3 x_4, \\ \frac{dx_4}{dt} &= k_3 x_3 - k_4 x_1 x_4 - k_5 x_3 x_4 - k_6 x_4 x_0. \end{aligned} \tag{1}$$

Рассматривая стационарное состояние и приравнивая к нулю левые части, получаем систему алгебраических уравнений, решение которой приводит для x_2 и x_4 к величинам:

$$x_2 = \frac{2k_1}{k_2\left(1 + \frac{k_6}{k_2}\cdot\frac{x_0}{x_1}\right)},$$

* В выражении $k = sAe^{-\frac{E}{kT}}$ фактор A при расчетах для мономолекулярных реакций принимался равным 10^{14} и для бимолекулярных реакций $10^{10,35}$.

$$x_4 = \frac{-B + \sqrt{B^2 + C}}{2\left(2k_4 k_5 + k_5 k_6 \frac{x_0}{x_1}\right)}, \tag{2}$$

где

$$B = k_3 k_6 \frac{x_0}{x_1} + \frac{2k_1 k_5}{1 + \frac{k_6}{k_2} \frac{x_0}{x_1}}$$

и

$$C = \frac{8k_1 k_3}{1 + \frac{k_6}{k_2} \frac{x_0}{x_1}} \left(2k_4 k_5 + k_5 k_6 \frac{x_0}{x_1}\right).$$

Суммарная скорость распада этана, согласно схеме, вычисляется из выражения:

$$w = -\frac{dx_1}{dt} = k_1 x_1 + k_2 x_2 x_1 + k_4 x_4 x_1. \tag{3}$$

Подставляя значения x_2 и x_4 из (2) в (3), получаем для w выражение:

$$w = k_1 x_1 + \frac{2k_1 x_1}{1 + \frac{k_6}{k_2} \frac{x_0}{x_1}} + \frac{k_4 x_1 \{-B + \sqrt{B^2 + C}\}}{2\left(2k_4 k_5 + k_5 k_6 \frac{x_0}{x_1}\right)}. \tag{4}$$

Рассмотрим выражение (4) при различных возможных значениях x_0:

1. При $x_0 = 0$ скорость w принимает, на основании (4), в первом приближении значение $w_0 \approx x_1 \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_4 k_5}} \approx kx_1$, т. е. при отсутствии пропилена распад этана является псевдомономолекулярной реакцией, которая описывается уравнением первого порядка.

2. При весьма больших x_0 скорость распада стремится к некоторому пределу w_∞ и равна $k_1 x_1$. В нашей схеме — это скорость распада в состоянии максимального торможения, являющаяся скоростью первичного распада этана на радикалы.

3. Для промежуточных значенияй x_0, при которых проводятся опыты по торможению, т. е. при $\frac{x_0}{x_0} \geqslant 0{,}01$, в выражении (4) первый член под корнем значительно больше второго, и можно воспользоваться разложением корня в биномиальный ряд, ограничиваясь двумя членами разложения. В этом случае суммарная скорость распада приобретает вид:

$$w = k_1 x_1 + \frac{2k_1 x_1}{1 + \frac{k_6}{k_2} \frac{x_0}{x_1}} + \frac{2k_1 k_3 k_4 x_1}{2k_1 k_5 + \left(1 + \frac{k_6}{k_2} \frac{x_0}{x_1}\right) k_3 k_6 \frac{x_0}{x_1}}. \tag{5}$$

После замены $k_1 x_1$ через w_∞ и деления на $k_3 k_4$ в последнем члене выражения (5) получаем:

$$w - w_\infty = 2k_1 x_1 \left\{ \frac{1}{1 + \frac{k_6}{k_2} \frac{x_0}{x_1}} + \frac{1}{\left(1 + \frac{k_6}{k_2} \frac{x_0}{x_1}\right) \frac{k_6}{k_4} \frac{x_0}{x_1} + \frac{2k_1 k_5}{k_3 k_4}} \right\}. \tag{6}$$

Уравнение (6) можно упростить в связи с тем, что второй член в скобках является преобладающим и $\frac{k_6}{k_2} < 1$ в условиях опытов $\left(\frac{x_0}{x_1} < 1\right)$; следовательно, $\frac{k_6}{k_2} \frac{x_0}{x_1} \ll 1$ (в этом можно убедиться, вычислив значение соот-

ветствующих констант на основе данных схемы). После всех упрощений уравнение (6) примет вид:

$$w = w_\infty = \frac{2k_1 x_1}{\frac{k_6}{k_4}\frac{x_0}{x_1} + \frac{2k_1 k_5}{k_3 k_4}}, \tag{7}$$

или

$$\frac{1}{w - w_\infty} = \frac{k_6}{2k_1 k_4 x_1^2} x_0 + \frac{k_5}{k_3 k_4 x_1}. \tag{8}$$

Если концентрация распадающегося углеводорода x_1 не изменяется, а это и является предпосылкой для применения метода «прямой», то $\frac{1}{w - w_\infty}$ линейно зависит от концентрации пропилена x_0. Но уравнение (8) является аналогом уравнения:

$$\frac{1}{w - w_\infty} = \frac{k}{a} c_{доб} + \frac{b}{a}, \tag{9}$$

выведенного на основе бщей теории цепей и специальных соображений [4].

Сравнивая уравнения (8) и (9), мы получаем для коэффициентов $\frac{b}{a}$ и $\frac{k}{a}$ выражения через константы скоростей отдельных реакций:

$$\frac{b}{a} = \frac{k_5}{k_3 k_4 x_1}; \quad \frac{k}{a} = \frac{k_6}{2k_1 k_4 x_1^2} \quad и \quad \frac{k}{b} = \frac{k_3 k_6}{2k_1 k_5 x_1}. \tag{10}$$

Величина $\frac{k}{b}$, характеризующая относительную вероятность обрыва цепей на ингибиторе, по сравнению с вероятностью обрыва их другими способами, зависит от начальной концентрации углеводорода и, в частности, обратно пропорциональна ей. Мы должны, следовательно, для одного и того же углеводорода при фиксированных температурах распада и давлении добавки ожидать уменьшения относительного торможения добавками с увеличением давления углеводорода. Еще в большей степени зависит от x_1 величина $\frac{k}{a}$, представляющая собой относительную вероятность обрыва цепей на молекулах добавок по сравнению с вероятностью образования первичных активных центров реакции.

По уравнению (8) для различных значений x_0, при которых производились опыты, были вычислены величины $\frac{1}{w - w_\infty}$. Результаты вычислений для двух температур и их сопоставление с экспериментальными величинами даны в табл. 1.

Из табл. 1 и рис. 1 видно, что прямая при более низкой температуре лежит выше, т. е. с повышением температуры эффект торможения ослабляется. На основании уравнения (8) это можно объяснить уменьшением величины $\frac{k_6}{2k_1 k_4 x_1^2}$ с повышением температуры, которая определяет торможение при заданном начальном давлении углеводорода. С другой стороны, эта величина определяет наклон прямой. Понижение тормозящего влияния пропилена в нашей схеме происходит вследствие возрастания температуры, которое более благоприятствует образованию активных центров, чем связыванию их. Снижение тормозящего действия пропилена с возрастанием температуры также можно объяснить на основании учета обратимости реакции (7).

Таблица 1

Зависимость $\frac{1}{w-w_\infty}$ от концентрации пропилена

Концентрация $c_{C_3H_6}\cdot 10^5$ моль/литр	$\frac{1}{w-w_\infty}\cdot 10^{-6}$ (при 557° С)		$\frac{1}{w-w_\infty}\cdot 10^{-6}$ (при 581° С)	
	Рассчитанн. по уравн. (8)	Вычисленн. опытным путем	Рассчитанн. по уравн. (8)	Вычисленн. опытным путем
0,1	0,16	—	0,057	—
1	1,58	1,62*	0,57	0,74
2	3,16	2,43	1,14	1,16*
3	4,73	—	1,71	1,82*
4	6,31	—	2,28	—

* Опытные значения найдены при концентрациях пропилена, мало отличающихся от помещенных в первом столбце табл. 1.

Как известно, скорость цепной реакции, происходящей без разветвления цепей $w = n_0\nu$ [9], в котором n_0 — число начальных первичных активных центров, вступающих в реакцию ежесекундно, ν — средняя длина

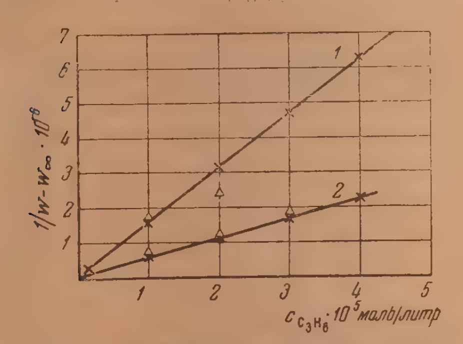


Рис. 1. Зависимость $w - w_\infty$ от концентрации пропилена. *1*—557° С; *2*—581° С. × — вычисленные значения; Δ — опытные значения

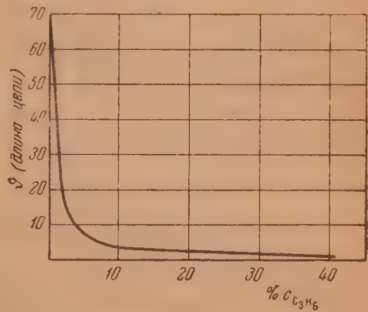


Рис. 2. Зависимость длины цепи от процента пропилена

неразветвленной цепи. В нашей схеме n_0 можно принять по величине равным скорости образования метил-радикалов, т. е. $2k_1x_1$. При делении на эту величину выражений для скорости распада чистого этана и этана с добавками пропилена мы можем оценить длину цепи как при отсутствии пропилена, так и при различных добавках его. Результаты вычислений для температуры 581° С приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2

Зависимость длины цепи реакции распада этана от добавок пропилена

% C_3H_6	0	1	5	10	20	30	40
ν	70	35	7,5	4	2,3	1,6	1,3

Очевидно, что с ростом процента пропилена длина цепи резко падает и при содержании пропилена в пределах 30—40%, когда мы отмечаем максимальное торможение или то, что мы называем состоянием насыщения, длина цепи близка к единице. Скорость процесса в состоянии насыщения определяется скоростью первичного распада.

Таким образом, рассмотренная схема распада в условиях, когда торможением продуктами реакции еще можно пренебречь, при соответствующем выборе констант скоростей элементарных реакций может удовлетворительно объяснить опытные данные. С другой стороны, исходя из конкретной схемы распада через радикалы, мы приходим к уравнению (8), которое совпадает с уравнением (9), что является подтверждением самой схемы.

Выводы

1. Обсужден механизм распада этана в присутствии добавок пропилена, в котором основную роль играют реакции связывания активных радикалов пропиленом с образованием неактивных радикалов.

2. Показано, что из предложенной схемы может быть выведено уравнение для зависимости между скоростью и концентрацией тормозящей добавки, полученное А. Д. Степуховичем.

3. Дано объяснение снижения тормозящего действия пропилена с возрастанием температуры.

4. Показано, что, несмотря на приближенный характер расчетов, имеет место удовлетворительное согласие теоретических выводов с опытными результатами.

5. Показано, что относительный эффект тормозящего действия добавки зависит от начальной концентрации углеводорода и при заданных величинах температуры и добавки обратно пропорционален начальной концентрации углеводорода.

6. Показано, что длина цепи уменьшается с увеличением добавок пропилена и при полном торможении приближается к единице.

Саратовский государственный университет

Поступила 25.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Динцес, А. Д. Степухович, А. В. Фрост, Журн. общ. химии, 7, 1754, 1937.
2. А. Д. Степухович, А. Г. Финкель, Журн. физ. химии, 26, 1413, 1952.
3. А. И. Динцес, А. В. Фрост, ДАН 3, 7, 510, 1934.
4. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, 24, 513, 1950.
5. F. O. Rice a. K. Herzfeld, J. Am. Chem., Soc., 56, 284 (1934).
6. А. В. Фрост, Журн. физ. химии, 8, 290, 1936.
7. А. Д. Степухович, Л. М. Тимонин, Журн. физ. химии, 26,145, 1952 г.
8. А. Д. Степухович, Ю. С. Брусиловская, Ученые записки СГУ, 1951 г.
9. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934.

К ТЕОРИИ ДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

II. РАЗМЫТИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПОЛОС ПРИ СОВМЕСТНОМ УЧЕТЕ ВНЕШНЕЙ И ВНУТРЕННЕЙ ДИФФУЗИИ

Н. Н. Туницкий и И. М. Шендерович

1. В предыдущем сообщении [1] было рассмотрено размытие хроматографических полос в двух предельных случаях — в случае, когда динамика адсорбции определялась диффузией частиц в потоке (внешнедиффузионный процесс), и в случае, когда динамика адсорбции определялась диффузией частиц в адсорбенте (внутридиффузионный процесс). Ограничиваясь случаем линейных изотерм и считая коэффициент адсорбции $\gamma \gg 1$, ранее было получено, что средний квадрат ширины хроматографической полосы определяется соотношением:

$$\overline{(\bar{x}-x)^2} = 2\,kt, \tag{1}$$

где k — коэффициент размытия. Для внешнедиффузионного процесса k принимает значение:

$$k = \frac{v^2}{\beta \Gamma}, \tag{2}$$

для внутридиффузионного случая

$$k = \frac{1}{3}\,\frac{v^2}{\Gamma^2}\,\frac{l^2}{D}. \tag{3}$$

Как и в предыдущем сообщении, здесь приняты следующие обозначения: x — расстояние вдоль трубки; y — расстояние рассматриваемой точки внутри адсорбента от поверхности зерна; t — время; $a\,(x,\ y,\ t)$ — адсорбция на 1 см³ адсорбента; $c\,(x,\ t)$ — концентрация растворенного вещества; $\varkappa$ — относительный объем, занятый раствором; $\gamma = \frac{a}{c}$ — коэффициент распределения, $\Gamma = \gamma\ (1-\varkappa)$; β_1 — кинетический коэффициент; v_1 — средняя скорость потока в промежутках между зернами; $v = \varkappa v_1$ — скорость потока, отнесенная к 1 см² сечения трубки; $\beta = \beta_1\ (1-\varkappa)$; D — коэффициент диффузии частиц в зернах адсорбента; $D_ж$ — коэффициент диффузии частиц в растворе; $2l$ — линейные размеры зерен (толщина в модели пластинок); S — удельная поверхность адсорбента; $Sl = 1-\varkappa$; δ — толщина диффузионной пленки; n — нормаль к поверхности зерна.

В настоящей статье будет рассмотрено размытие хроматографических полос в том случае, когда коэффициент распределения порядка единицы, и общий случай, когда кинетика адсорбции определяется коэффициентами диффузии в потоке жидкости и в зернах сорбента.

Как и в предыдущем сообщения, для определения основных соотношений теории хроматографии будут использованы статистические методы. В применении к настоящему случаю статистические методы позволяют, не прибегая к непосредственному вычислению функции распределения частиц в растворе и в адсорбенте, определить основные параметры хромато-

графической полосы — центр тяжести, среднюю ширину, характер асимметрии, скорость движения полосы и коэффициент размытия.

Составим уравнения для наиболее общего случая кинетики процесса — для случая, когда движение хроматографической полосы определяется внешней и внутренней диффузией и когда коэффициент распределения порядка единицы. Тогда для модели зерен, имеющих форму пластинок, уравнения принимают следующий вид:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D\frac{\partial^2 a}{\partial y^2}; \tag{4}$$

$$SD\frac{\partial a}{\partial y} = SD_{ж}\frac{\partial c}{\partial n} \qquad \text{при } y = 0; \tag{5}$$

$$-\varkappa\frac{\partial c}{\partial t} + \left[SD\frac{\partial a}{\partial n}\right] = v_1\varkappa\frac{\partial c}{\partial x} \qquad \text{при } y = 0; \tag{6}$$

$$\frac{\partial a}{\partial y} = 0 \qquad \text{при } y = l. \tag{7}$$

Уравнение (4) описывает диффузию в зернах адсорбента. Уравнение (5) выражает равенство диффузионных потоков в адсорбенте и жидкости на границе их раздела. Ограничиваясь для простоты случаем, когда концентрация вещества линейно распределена в диффузной пленке жидкости, уравнение (5) можно переписать в виде:

$$SD\frac{\partial a}{\partial y} = -\beta\left(c - \frac{a}{\gamma}\right) \qquad \text{при } y = 0, \tag{8}$$

где $\beta = \frac{SD_{ж}}{\delta}$, a — величина адсорбции на поверхности зерна и c — концентрация на границе диффузионной пленки.

Уравнение (6) выражает баланс вещества: изменение концентрации вещества в растворе равно изменению адсорбции, вызванному диффузией в зерна адсорбента, и изменению концентрации вещества, вызванному потоком частиц в растворе. Для простоты в уравнении баланса не учитывается влияние продольной диффузии.

В работе [1] член $\varkappa\frac{\partial c}{\partial t}$ во всех уравнениях опускался. Полученные ниже решения дают возможность оценить делаемую при этом ошибку.

Уравнение (7) выражает симметрию задачи (поток диффузии через середину зерна равен нулю). Для определения средних значений координат вводим функции

$$f_i = \int_{-\infty}^{\infty} x^i a(x, y, t)\,dx, \quad \varphi_i = \int_{-\infty}^{\infty} x^i c(x, t)\,dx. \tag{9}$$

Так как мы предположили, что $\gamma \sim 1$, то необходимо ввести функции φ_i наряду с f_i, чего не было сделано в работе [1]. Связь между функциями f_i и φ_i можно получить из уравнения (8)

$$\varphi_i = -\frac{SD}{\beta}\frac{\partial f_i}{\partial y} + \frac{f_i}{\gamma} \qquad \text{при } y = 0. \tag{10}$$

Зная функции f_i и φ_i, средние значения координат частиц в твердой и в жидкой фазах можно определить по формулам:

$$\overline{x_a^i} = \frac{\int_0^l f_i(x, y, t)\,dy}{\int_0^l f_0(y, t)\,dy}, \quad \overline{x_c^i} = \frac{\varphi_i(t)}{\varphi_0(t)}. \tag{11}$$

Для определения функций f_i из (4) — (7) получим

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = D\frac{\partial^2 f_i}{\partial y^2}; \tag{12}$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = 0 \qquad \text{при } y = l; \tag{13}$$

$$\left.\begin{aligned} &\varkappa\delta\frac{D}{D_ж}\frac{\partial^2 f_0}{\partial y\,\partial t} - \frac{\varkappa}{\gamma}\frac{\partial f_0}{\partial t} + SD\frac{\partial f_0}{\partial y} = 0;\\ &\varkappa\delta\frac{D}{D_ж}\frac{\partial^2 f_0}{\partial y\,\partial t} - \frac{\varkappa}{\gamma}\frac{\partial f_1}{\partial t} + SD\frac{\partial f_1}{\partial y} = \delta\frac{D}{D_ж}v_1\varkappa\frac{\partial f_0}{\partial y} - \frac{v_1\varkappa}{\gamma}f_0\\ &\varkappa\delta\frac{D}{D_ж}\frac{\partial^2 f_2}{\partial y\,\partial t} - \frac{\varkappa}{\gamma}\frac{\partial f_2}{\partial t} + SD\frac{\partial f_2}{\partial y} = 2\delta\frac{D}{D_ж}v_1\varkappa\frac{\partial f_1}{\partial y} - 2\frac{v_1\varkappa}{\gamma}f_1 \end{aligned}\right\}$$

$$\text{при } y = 0. \tag{14}$$

Для точного решения уравнения (4) в качестве начальных условий необходимо задать функции $a(x, y, t = 0)$ и $c(x, t = 0)$. Если мы имеем в виду лишь вычисление средних значений координат для различных моментов времени, то необходимо задать начальные значения этих средних. Решение задачи упрощается, если мы примем, что в момент времени $t = 0$ все частицы находятся в одной точке, например $x = 0$, так как в этом случае

$$\overline{x} = \overline{x^2} = \cdots = 0.$$

2. Решим систему уравнений (12) — (14) в предположении, что кинетика процесса зависит от диффузии частиц в потоке. Тогда, проводя усреднение по y и учитывая, что

$$\frac{\partial \overline{f}_i}{\partial t} = -\frac{D}{l}\frac{\partial f_i}{\partial y}\bigg|_{y=0},$$

где $\overline{f}_i$ — среднее значение $f_i(y, t)$ по y, получим систему уравнений:

$$\frac{\partial^2 \overline{f}_0}{\partial t^2} + \left(1 + \frac{\Gamma}{\varkappa}\right)\frac{\beta}{\Gamma}\frac{\partial \overline{f}_0}{\partial t} = 0,$$

$$\frac{\partial^2 \overline{f}_1}{\partial t^2} + \left(1 + \frac{\Gamma}{\varkappa}\right)\frac{\beta}{\Gamma}\frac{\partial \overline{f}_1}{\partial t} = v_1\frac{\beta}{\Gamma}\overline{f}_0;$$

$$\frac{\partial^2 \overline{f}_2}{\partial t^2} + \left(1 + \frac{\Gamma}{\varkappa}\right)\frac{\beta}{\Gamma}\frac{\partial \overline{f}_2}{\partial t} = 2v_1\frac{\beta}{\Gamma}\overline{f}_1 + 2v_1\frac{\partial \overline{f}_1}{\partial t}. \tag{15}$$

Уравнение (10) перепишется в виде:

$$\varphi_i = \frac{1}{\beta_1}\frac{\partial \overline{f}_i}{\partial t} + \frac{\overline{f}_i}{\gamma} \quad \text{или} \quad \frac{\partial \overline{f}_i}{\partial t} = \beta_1\left(\varphi_i - \frac{1}{\gamma}\overline{f}_i\right). \tag{16}$$

Учитывая условия (12) — (14) и считая, что в начальный момент времени адсорбированные частицы находятся в равновесии с частицами в растворе, получим следующие начальные условия:

при $t = 0$

$$\overline{f}_i = \begin{cases} a_0 = \gamma c_0 & (i = 0),\\ 0 & (i \geqslant 1), \end{cases} \tag{17}$$

$$\frac{\partial \overline{f}_i}{\partial t} = 0 \qquad (i \geqslant 0),$$

где a_0 — общее число адсорбированных частиц в начальный момент, c_0 — общее число частиц в растворе в начальный момент.

Решения уравнений (15) с учетом начальных условий (17) дают

$$\bar{f}_0 = a_0 = \gamma c_0, \tag{18}$$

$$\bar{f}_1 = a_0 B\tau t - a_0 B\tau^2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right), \tag{19}$$

где

$$\tau = \frac{\Gamma}{\beta} \frac{1}{1 + \frac{\Gamma}{\varkappa}}; \quad B = v_1 \frac{\beta}{\Gamma}.$$

При больших временах, когда $t \gg \tau$, для $\bar{f}_1$ получается выражение:

$$\bar{f}_1 \approx a_0 \frac{v}{\Gamma\left(1 + \frac{\varkappa}{\Gamma}\right)} t. \tag{20}$$

Общее выражение $\bar{f}_2$ будет

$$\bar{f}_2 = 2a_0 B\tau^3 \{v_1 - B\tau\} \left(e^{-\frac{t}{\tau}} - 1\right) + a_0 B^2\tau^2 t^2 + 2a_0 B\tau^2 \{v_1 - B\tau\} t, \tag{21}$$

и для больших времен $\left(e^{-\frac{t}{\tau}} \ll 1\right)$:

$$\bar{f}_2 \approx a_0 \frac{v^2}{\Gamma^2\left(1 + \frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^2} t^2 + a_0 \frac{2v^2}{\beta\Gamma\left(1 + \frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^3} t. \tag{22}$$

Найдем средние значения координаты x_a для адсорбированного вещества. Используя уравнение (11), получим для больших времен

$$\bar{x}_a = \frac{v}{\Gamma\left(1 + \frac{\varkappa}{\Gamma}\right)} t, \tag{23}$$

$$\overline{x_a^2} = \frac{v^2}{\Gamma^2\left(1 + \frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^2} t^2 + 2\frac{v^2}{\beta\Gamma\left(1 + \frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^3} t. \tag{24}$$

Отсюда для среднего квадрата смещения относительно $\bar{x}_a$ получаем выражение:

$$\Delta_a^2 = \overline{(\bar{x}_a - x_a)^2} = 2kt,$$

где

$$k = \frac{v^2}{\beta\Gamma\left(1 + \frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^3}. \tag{25}$$

Из уравнения (16) находим аналогичные средние значения координаты x_c для растворенного вещества, пренебрегая быстро уменьшающимися членами, содержащими $e^{-\frac{t}{\tau}}$

$$\varphi_0 = c_0; \tag{26}$$

$$\bar{x}_c = \frac{v}{\Gamma\left(1 + \frac{\varkappa}{\Gamma}\right)} \left\{t + \frac{\Gamma}{\varkappa}\right\} = \bar{x}_a + \frac{v}{\beta\left(1 + \frac{\varkappa}{\Gamma}\right)}; \tag{27}$$

$$\overline{x_c^2} = \frac{v^2}{\Gamma^3\left(1 + \frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^2} t^2 + 2\frac{v^2}{\beta\Gamma\left(1 + \frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^2} \left\{1 + \frac{1}{1 + \frac{\varkappa}{\Gamma}}\right\} t + 2\frac{v^2}{\beta^2\left(1 + \frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^3}; \tag{28}$$

$$\Delta_c^2 = \overline{(\overline{x}_c - x_c)^2} = 2\frac{v^2}{\beta\Gamma\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^3}t - \frac{v^2\left(1-\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)}{\beta^2\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^3} = \Delta_a^2 - \frac{v^2\left(1-\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)}{\beta^2\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^3}. \quad (29)$$

Таким образом, в установившемся состоянии центр тяжести растворенных частиц, несколько опередив центр тяжести адсорбированных частиц, движется с той же скоростью, что и последний. Средний квадрат ширины полосы растворенных частиц несколько менее, чем адсорбированных, и отличается на постоянную величину. Для суммарного центра тяжести, определяемого распределением как растворенных, так и адсорбированных частиц, получаем выражение (для достаточно больших времен):

$$\overline{x} = \frac{v}{\Gamma\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)}t. \quad (30)$$

Из соотношений (18) и (16) далее следует, что f_0 и φ_0 сохраняют первоначальное значение все время; таким образом, общее число частиц в адсорбенте и в растворе, если первоначальное состояние было равновесным, не меняется во времени, а лишь перераспределяется по длине колонки.

Из уравнения (30) мы видим, что учет частиц, находящихся в растворе, понижает скорость движения хроматографических полос на множитель $\frac{1}{1+\frac{\varkappa}{\Gamma}}$ и средний квадрат размытия на множитель $\frac{1}{\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^3}$ по сравнению с теми же величинами, полученными в предположении, что $\gamma \gg 1$.

При больших значениях Γ получаем прежние уравнения для $\overline{x}$, $(\Delta x)^2$. (Уравнения (9а) и (10) работы [1].) Вычислим теперь третий момент функции распределения $a(x, t)$.

Для $\overline{f}_3$ находим выражение:

$$f_3 = a_0\frac{v^3}{\Gamma^3\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^3}t^3 + 6a_0\frac{v^2}{\beta\Gamma\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^4}t^2 + 6a_0\frac{v^3\left(1-\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)}{\beta^2\Gamma\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^5}t. \quad (31)$$

Отсюда следует

$$\overline{(\overline{x}_a - x_a)^3} = -6\frac{v^3\left(2+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)}{\beta^2\Gamma\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^5}t \approx -6\frac{v^2}{\beta^2\Gamma}t. \quad (32)$$

Третий момент характеризует асимметрию хроматографической полосы. Степень асимметрии можно определить величиной:

$$\frac{\sqrt[3]{\overline{(\overline{x}-x)^3}}}{\sqrt{\overline{(\overline{x}-x)^2}}} \sim \frac{1}{t^{1/6}}.$$

Таким образом, степень асимметрии с увеличением времени медленно уменьшается.

3. Известно [2], что внутренняя диффузия играет тем бóльшую роль, чем меньше коэффициент адсорбции. Рассмотренный выше случай внешнедиффузионной динамики может быть поэтому осуществлен лишь в исключительных условиях. Гораздо большее значение имеет другой предельный случай, когда при малых γ процесс определяет внутренняя диффузия.

В этом случае можно считать, что $D_ж \to \infty$. Тогда уравнения (14) принимают форму

$$SD\frac{\partial f_0}{\partial y} = \frac{\varkappa}{\gamma}\frac{\partial f_0}{\partial t},$$

$$SD\frac{\partial f_1}{\partial y} = \frac{\varkappa}{\gamma}\frac{\partial f_1}{dt} - \frac{v}{\gamma}f_0 \qquad \text{при} \quad y=0, \tag{33}$$

$$SD\frac{\partial f_2}{\partial y} = \frac{\varkappa}{\gamma}\frac{\partial f_2}{dt} - 2\frac{v}{\gamma}f_1,$$

а уравнения (12) и (13) сохраняют прежнее значение. Сюда еще следует добавить начальные условия. В дальнейшем мы найдем асимптотические решения, годные для больших времен. При этом точные начальные условия будут заменены на интегральные: при $t=0$ $\int\limits_0^l f_i\,dy = 0$. В сообщении [1] была доказана законность такой замены.

Решения для функции f_0 и f_1 принимают следующий вид:

$$f_0 = 1; \tag{34}$$

$$f_1 = \frac{v}{\Gamma\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)}\left(t + \frac{y^2}{2D} - \frac{y^l}{D} + \frac{1}{3}\frac{l^2}{D}\right). \tag{35}$$

Вычисленные функции дают возможность определения центра тяжести полосы, по формуле (11) получаем

$$\overline{x}_a = \frac{v}{\Gamma\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)}t. \tag{36}$$

Таким образом, как и для внешнедиффузионного случая, учет концентрации частиц в растворе приводит к замедлению движения центра тяжести полосы.

Функцию $f_2(y,t)$ будем искать в виде:

$$f_2(y,t) = qt^2 + Q(y)\,t + P(y), \tag{37}$$

где q — константа, а $Q(y)$ и $P(y)$ — функции от y. Учитывая условие (12), получаем систему уравнения относительно $Q(y)$ и $P(y)$:

$$Q''(y) = \frac{2q}{D}, \tag{38}$$

$$P''(y) = \frac{1}{D}Q(y).$$

Граничные условия (13) и (33) принимают вид:

$$Q'(l) = 0, \tag{39}$$

$$P'(l) = 0;$$

$$Q'(0) = \frac{2q\varkappa l}{\Gamma D} - \frac{2v^2 l}{D\Gamma^2\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)}, \tag{40}$$

$$P'(0) = \frac{\varkappa l}{\Gamma D}Q(0) - \frac{2v^2 l^3}{D^2\Gamma^2\left(1-\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)}.$$

И, наконец, учитывая начальное условие, получаем

$$\int_0^l P(y)\,dy = 0. \tag{41}$$

Решение системы уравнений (38) с условиями (39), (40) и (41) имеет вид:

$$Q(y) = \frac{v^2}{D\Gamma^2\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^2}\left\{y^2 - 2yl + \frac{2l^2(\varkappa+2\Gamma)}{3(\Gamma+\varkappa)}\right\}, \tag{42}$$

$$P(y) = \frac{v^2}{D^2\Gamma^2\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^2}\left\{\frac{y^4}{12} - \frac{ly^3}{3} + \frac{l^2(\varkappa+2\Gamma)}{3(\Gamma+\varkappa)}y^2 - \frac{2l^3\Gamma y}{3(\Gamma+\varkappa)} + \frac{5(\Gamma-\varkappa)+3}{45(\Gamma+\varkappa)}l^4\right\}, \tag{43}$$

$$q = \frac{v^2}{\Gamma^2\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^2}. \tag{44}$$

Для вычисления среднего квадрата находим значение интеграла

$$\int_0^l f_2(y,t)\,dy = \frac{v^2 l}{\Gamma^2\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^2}t^2 + \frac{2}{3}\frac{v^2 l^3}{\Gamma^3 D\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^3}t.$$

Выражения для среднего квадрата координаты и среднего квадрата ширины полосы принимают вид:

$$\overline{x_a^2} = \frac{v^2}{\Gamma^2\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^2}t^2 + \frac{2}{3}\frac{v^2 l^2}{\Gamma^3 D\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^3}t, \tag{45}$$

$$\overline{(\bar{x}_a - x_a)^2} = 2kt, \quad \text{где} \quad k = \frac{1}{2}\frac{v^2 l^2}{D\Gamma^2\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^3}. \tag{46}$$

Выражение (46) отличается членом $(1+\frac{\varkappa}{\Gamma})^3$ от коэффициента размытия для внутридиффузионного случая при коэффициенте распределения $\gamma \gg 1$ (см. формулу (25) работы [1]).

Вычисление третьего момента

$$\overline{(\bar{x}_a - x_a)^3} = -\frac{8}{15}\frac{v^3 l^4}{D^2\Gamma^3}t \tag{47}$$

показывает тот же характер асимметрии формы полосы, который наблюдается и для внешнедиффузионного процесса (при выводе третьего момента предполагалось, что $\gamma \gg 1$).

Для определения средних значений координат x_c растворенного вещества пользуемся формулой (10), которая в случае внутридиффузионного процесса принимает вид:

$$\varphi_i = \frac{f_i}{\gamma} \qquad \text{при } y = 0. \tag{48}$$

Отсюда получаем, что центр тяжести растворенных частиц при больших значениях t смещен относительно центра тяжести адсорбированных частиц в сторону бóльших x

$$\bar{x}_c = \bar{x}_a + \frac{vl^2}{3\,\Gamma D\left(1+\frac{\varkappa}{\Gamma}\right)}, \tag{49}$$

а средний квадрат ширины полосы растворенных частиц отличается от среднего квадрата ширины адсорбированных частиц на постоянную величину, т. е.

$$\Delta_c^2 = \Delta_a^2 - \frac{v^2 l^4 (3\varkappa - 1)}{15 D^2 \Gamma^3 \left(1 - \frac{\varkappa}{\Gamma}\right)^3}. \tag{50}$$

Аналогичные качественные результаты были получены для внешнедиффузионного случая.

4. Проведем теперь решение задачи в общем случае, когда кинетика процесса адсорбции зависит и от диффузии в адсорбенте и от диффузии в потоке жидкости. Ввиду громоздкости вычислений решим задачу в предположении, что коэффициент распределения велик ($\gamma \gg 1$). Делаемую в этом случае ошибку мы можем учесть, пользуясь результатами разделов 2 и 3.

Так как γ велико, то можно пренебречь изменением концентрации частиц в растворе, т. е. считать, что

$$\frac{dc}{dt} = 0.$$

Тогда граничные условия (14) принимают вид:

$$\begin{aligned} &\frac{df_0}{dy} = 0, \\ &\frac{df_1}{dy} = -\frac{v}{SD\gamma} f_0 \qquad \text{при } y = 0, \\ &\frac{df_2}{dy} = -\frac{2v}{SD\gamma}\left\{f_1 + \frac{v\delta}{SD_{ж}} f_0\right\}. \end{aligned} \tag{51}$$

Остальные уравнения системы (12)—(14) не меняют своей формы.

Рассуждения, аналогичные проведенным в разделах 2 и 3, приводят к следующим результатам: центр тяжести полосы определяется соотношением:

$$\bar{x} = \frac{v}{\Gamma} t, \tag{52}$$

которое совпадает с выражениями (23) и (36) при больших значениях γ, средний квадрат координаты принимает форму:

$$\overline{x^2} = \frac{v^2}{\Gamma^2} t^2 + 2\left\{\frac{1}{3}\frac{v^2 l^2}{\Gamma^2 D} + \frac{v^2\delta}{S\Gamma D_{ж}}\right\} t, \tag{53}$$

и, наконец, получаем, что средний квадрат ширины полосы аддитивно зависит от двух членов:

$$\overline{(\bar{x} - x)^2} = 2(k_i + k_e) t, \tag{54}$$

причем первый член выражения (54) k_i характеризует размытие, вызванное внутридиффузионным процессом [см. формулу (46) при $\gamma \gg 1$], второй член характеризует размытие, вызванное внешнедиффузионным процессом, так как при

$$\beta = \frac{SD_{ж}}{\delta} \text{ и } \gamma \gg 1$$

выражение (25) переходит в k_e.

Выводы

1. Получено выражение для коэффициентов размытия хроматографической полосы в случаях внешнедиффузионного и внутридиффузионного процессов при коэффициенте адсорбции порядка единицы.

2. Для общего случая кинетики хроматографического процесса коэффициент размытия аддитивно слагается из коэффициентов размытия, полученных отдельно для внешне- и внутридиффузионного процессов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
24.VIII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Туницкий и Е. П. Чернева, Журн. физ. химии, 24, 1350, 1950.
2. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский и А. Н. Тихонов, Журн. физ. химии, 19, 253, 1945.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТРИХЛОРБЕНЗОНИТРИЛА

Г. А. Гольдер, Г. С. Жданов и М. М. Уманский

Изучение кристаллической структуры ароматических соединений связано с важной проблемой строения бензольного ядра и влияния присоединения к нему различных атомов или радикалов.

В молекуле трихлорбензонитрила следует ожидать, что само бензольное кольцо не должно подвергаться искажению, но должно сказаться стерическое влияние со стороны нитрильной группы на положения атомов хлора.

Монокристаллы трихлорбензонитрила были получены медленным испарением из раствора в гексане. Кристаллы прозрачные, слегка окрашены в золотистый цвет, легко возгонятся при комнатной температуре. Кристаллы имеют игольчатую форму, хорошо выражены лишь грани одной зоны {100}.

Гониометрическими измерениями и съемкой лауэграмм установлена принадлежность кристалла к моноклинной системе, лауэвскому классу C_{2h}.

Ввиду легкой возгонки трихлорбензонитрила при комнатной температуре кристаллы при длительных рентгеносъемках помещались внутри специально изготовленных целлулоидных колпачков высотою 15 мм, диаметром около 5 мм. После юстировки кристалла на гониометрической головке при помощи двухкружного отражательного гониометра колпачок надевался на кристалл и припаивался парафином к гониометрической головке. Верхняя крышка колпачка также припаивалась парафином.

Из рентгенограмм колебания в камере РКОП и рентгенограмм вращения в камере РКВ определены размеры элементарной ячейки: $a = 4,10 \pm 0,02$ kX; $b = 19,92 \pm 0,04$ kX; $c = 12,81 \pm 0,03$ kX. Плотность, определенная* пикнометрически, $\sigma_n = 1,67$, отсюда число молекул в ячейке $z = 4$ и $\sigma_x = 1,64$.

Из разверток нулевых и первых слоевых линий в камере КФОР при вращении кристалла вокруг осей [100] и [010] моноклинный угол $\beta = 91°30'$.

Найденные законы погасаний разрешают присутствие интерференций, индексы, которых удовлетворяют следующим условиям: hkl — любые, $h0l$ при $l = 2n$, $0k0$ при $k = 2n$. Следовательно, пространственная группа $C^5_{2h} = P2_1/c$.

Интенсивности отражений измерялись по шкалам с марками почернений, изготовленными по методу Г. С. Жданова и В. П. Котова [1].

Значения $|F|^2$ определялись с учетом кинематического и поляризационного множителей. Молекулы трихлорбензонитрила не обладают центрами симметрии и занимают общее четырехкратное положение.

Малая длина оси $a = 4,1$ kX, немногим превышающая толщину молекулы, показывает, что плоскости молекулы могут составлять только небольшой угол с плоскостью (100). Рассмотрение плотной упаковки в плоскости

* Плотность определена В. П. Глушковой.

(100) с учетом межмолекулярных расстояний приводит к двум возможным вариантам упаковки молекул (рис. 1).

Из анализа межатомных векторов, найденных суммированием $F^2(0kl)$-ряда, были определены координаты атомов хлора, оказавшиеся близкими к координатам атомов в ориентировке, указанной сплошной линией на рис. 1, найденной геометрическим анализом.

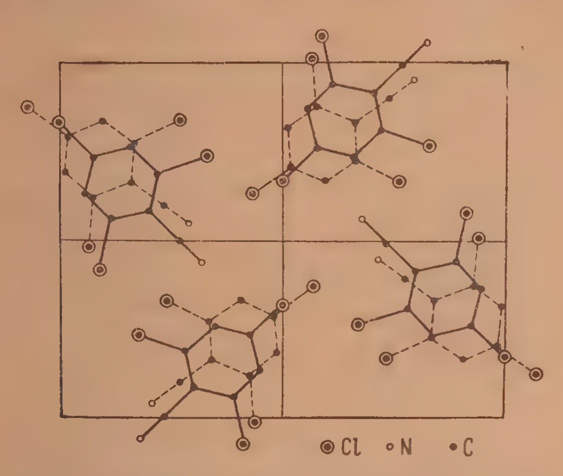


Рис. 1. Варианты плотной упаковки молекул в проекции на плоскость (100)

Знаки структурных амплитуд были определены по координатам атомов, установленным в результате анализа проекции межатомных векторов и предполагаемой ориентировки молекул в пространстве ячейки. При первоначальном подсчете знаков структурных амплитуд $F(0kl)$ были использованы значения функции атомного рассеяния с учетом температурного множителя лишь для легких атомов C и N.

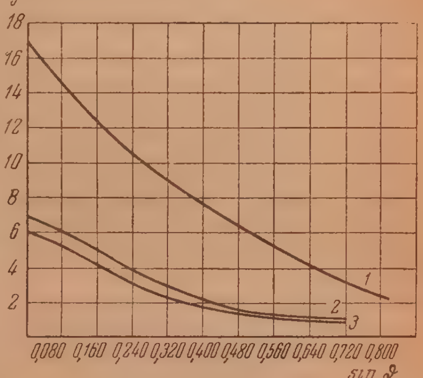


Рис. 2. Кривые функции атомного рассеяния с учетом температурных поправок; *1* — для хлора, *2* — для азота, *3* — для углерода

На проекции электронной плотности, построенной с использованием 70 экспериментальных значений $F(0kl)$, были локализованы достаточно надежно лишь три максимума, соответствующие положениям атомов хлора. В дальнейшем был произведен перерасчет знаков структурных амплитуд, используя координаты атомов хлора, найденные из первой проекции распределения электронной плотности, и вводя температурную поправку для атомов хлора по формуле $f \cdot e^{-B(\sin^2\vartheta/\lambda^2)}$ при $B = 3{,}6$ Å^{-2}. На рис. 2 приведены кривые функции атомного рассеяния с учетом температурных поправок для атомов Cl, N и C, использованные в наших расчетах. В результате этих перерасчетов изменились знаки у девяти следующих членов ряда: $F(021) = 42$; $F(041) = 30$; $F(052) = 44$; $F(053) = 50$; $F(015) = 50$; $F(040) = 26$; $F(042) = 52$; $F(014) = 28$; $F(016) = 42$ (максимальное значение $F(0kl) = 100$). Нужно указать также, что введение температурной поправки

для хлора значительно улучшило совпадение экспериментальных и расчетных значений $F(0kl)$, бывшее ранее недостаточно удовлетворительным.

С учетом измененных знаков, по экспериментальным значениям структурных амплитуд был вновь просуммирован двумерный ряд электронной плотности, дающий проекцию на (100). В этой проекции было получено удовлетворительное разрешение всех атомов молекулы (кроме атомов водорода). Положение максимумов на проекции находилось интерполяционным методом [2]. В результате перерасчета структурных амплитуд по новым координатам изменились знаки у трех членов ряда, а именно: $F(031) = 34$; $F(026) = 25$; $F(084) = 42$. Учитывая эти изменения, была

Таблица 1

Координаты атомов в проекции на плоскость (100) в исходном и в окончательном вариантах

Атом	Координаты атомов в долях осей			
	Исходный вариант		Окончательный вариант	
	y	z	y	z
Cl_1	0,323	0,272	0,313	0,204
Cl_2	0,090	0,592	0,107	0,505
Cl_3	0,000	0,176	0,014	0,134
N	0,352	0,575	0,339	0,482
C_1	0,212	0,416	0,208	0,352
C_2	0,115	0,456	0,129	0,390
C_3	0,050	0,376	0,0605	0,321
C_4	0,070	0,0264	0,070	0,218
C_5	0,173	0,224	0,148	0,181
C_6	0,224	0,312	0,218	0,250
C_7	0,270	0,496	0,282	0,427

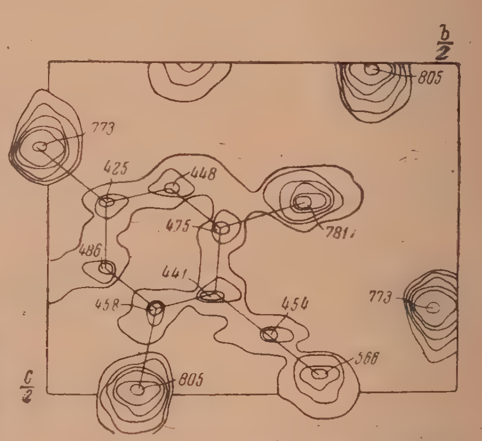


Рис. 3. Окончательная проекция электронной плотности на плоскости (100)

исправлена проекция электронной плотности. Перерасчет структурных амплитуд по координатам атомов в исправленной проекции не привел к новому изменению знаков. Следовательно, исправленную проекцию электронной плотности (рис. 3) следует считать окончательной. В табл. 1 приведены координаты атомов в этой проекции и в исходном варианте.

По координатам атомов в окончательной проекции (табл. 1) были определены проекции межатомных расстояний в молекуле на плоскость (100). Эти расстояния оказались следующими (обозначения атомов приведены на рис. 4):

$$C_1 - C_2 = 1{,}35_6\ kX;\ C_5 - C_6 = 1{,}40_6\ kX;\ C_6 - Cl_1 = 1{,}63\ kX,$$
$$C_2 - C_3 = 1{,}41_1\ kX;\ C_6 - C_1 = 1{,}33_8\ kX;\ C_2 - Cl_2 = 1{,}59\ kX,$$
$$C_3 - C_4 = 1{,}35_3\ kX;\ C_1 - C_7 = 1{,}47_5\ kX;\ C_4 - Cl_3 = 1{,}71_6\ kX,$$
$$C_4 - C_5 = 1{,}33_4\ kX;\ C_7 - N = 1{,}16\ kX.$$

Расстояния между атомами $C_2 - C_3$ и $C_5 - C_6$ соответствуют неискаженным длинам связей в бензольном кольце; аналогично расстояние $C_4 - Cl_3$ совпадает с неискаженной длиной связи между атомами углерода и хлора, приводимой в ряде электронографических [3] и рентгенографических [4] исследований. Это показывает, что молекула повернута около оси, проходящей через атомы $Cl_3 - C_4 - C_1 - C_7 - N$; это обстоятельство позволило уточнить угол наклона плоскости молекулы относительно плоскости (100) кристалла, этот угол равен около 21°. Из най-

денных координат атомов в плоскости проекции были определены, соответствующим перерасчетом, координаты атомов молекулы в пространстве x, y, z ячейки и вычислены длины связей между атомами в плоскости молекулы (рис. 4).

Кроме расстояний, указанных на рис. 4, приведем еще следующие: $Cl_1 - Cl_2 = 5{,}45$kX, $Cl_2 - Cl_3 = 5{,}29$kX, $Cl_3 - Cl_1$ 5,32kX, $C_7 - Cl_1 = 3{,}10$kX

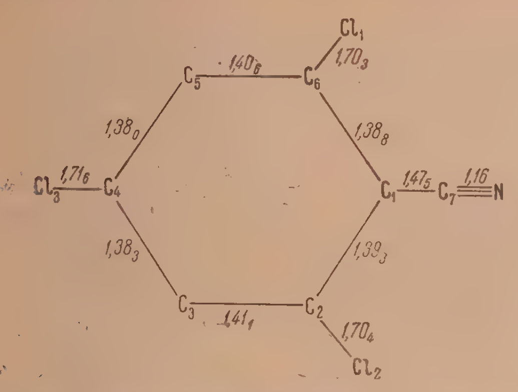


Рис. 4. Межатомные расстояния в плоскости молекулы

Ближайшими расстояниями между атомами в соседних молекулах оказались Cl — Cl = 3,52 kX, Cl — N = 3,08 kX и N — C = 2,98 kX.

Точность определения межатомных расстояний оценивается примерно ± 0,02 kX.

Выводы

1. Кристаллы трихлорбензонитрила принадлежат к моноклинной симметрии, пространственной группе $C_{2h}^5 = P2_1/c$. Размеры элементарной ячейки: $a = 4{,}10$ kX, $b = 15{,}92$ kX, $c = 12{,}81$ kX, $\beta = 91°30'$. Число молекул в элементарной ячейке $Z = 4$, плотность $\sigma_n = 1{,}67$, $\sigma_x = 1{,}64$.

2. Плоскость, в которой расположены молекулы, образует угол в 21° с плоскостью (100) кристалла. Осью поворота молекулы является линия, проходящая через атомы $Cl_3 - N$ (рис. 4), образующая, в свою очередь, угол 54°30′ с направлением [010] в кристалле.

3. Бензольное ядро слабо искажено, средняя длина связей между атомами равна $1{,}39_3$ kX. Наблюдаемое некоторое сокращение ациклической связи $C_1 - C_7 = 1{,}47$ kX (на 0,07 kX) обусловлено, очевидно, влиянием тройной связи $C \equiv N$. Определены расстояния C — Cl = 1,71 kX и $C \equiv N = 1{,}6$ kX в молекуле. Найденные расстояния хорошо согласуются с аналогичными расстояниями, приведенными в исследованиях ряда авторов [3, 4].

4. В результате стерических влияний атомов нитрильной группы наблюдается некоторое искажение треугольника $Cl_1 - Cl_2 - Cl_3$, а также искажение валентных углов $C_1C_6Cl_1$ и $C_1C_2Cl_2$ в пределах около 2—3°.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
8. IX. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Жданов и В. П. Котов, Журн. физ. химии, 15, 918, 1947.
2. A. D. Booth, Fourier technique in X-ray analysis, London, 1948
3. L. I. Brockway a. K. J. Palmer, Journ. Amer. Chem. Soc., 59, 2181, 1937.
4. А. И. Китайгородский и С. С. Кабалкина, Журн. физ. химии, 25, 72, 1951.

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ. II

СИСТЕМА ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ — 1, 2-ДИХЛОРЭТАН — ВОДА

В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткулина

В опубликованной ранее статье [1] были приведены полученные нами при разных температурах экспериментальные данные по давлению пара в системе этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — бензол. В настоящей статье аналогичные данные приводятся для системы этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — вода. В этой системе имеется значительная область расслаивания. Данные по растворимости были уже опубликованы в одной из предыдущих статей [2]. Система этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — вода может быть использована для получения абсолютного спирта, о чем имеется указание в патентной литературе [3]. Однако температура кипения и равновесие пар — жидкость в этой системе, насколько нам известно, еще никем не изучены.

Ввиду того, что в этой системе имеется значительная область расслаивания, обычные приборы, применяемые для измерения давления пара гомогенных растворов (приборы В. А. Киреева, Отмера, Скэтчарда и т. п.) для этой системы оказываются непригодными. Нами предложен прибор для измерения давления и состава пара расслаивающихся растворов [4]. Этим прибором мы пользовались для определения состава гетероазеотропа в системе вода — дихлорэтан, а также для определения давления и состава пара гетерогенной части тройной системы из тех же компонентов и этилового спирта. Гомогенная часть этой системы была изучена на прибре Скэтчарда [5].

В настоящей работе давление пара измерялось с точностью 0,2 мм, температура кипения — с точностью 0,02°. Анализ двойной системы этиловый спирт — вода проводился по плотности, для чего были использованы данные Д. И. Менделеева [6]. Анализ тройных систем проводился по двум свойствам: плотности и показателю преломления. Анализ пара, состав которого приходился на область расслаивания, а также состав гетероазеотропа вода — дихлорэтан, определялся следующим образом. В расслаивающуюся смесь добавлялось столько абсолютного спирта, чтобы получился гомогенный раствор. Количество добавляемого спирта определялось по разности весов. Состав этой гомогенной смеси находился, как обычно, при помощи аналитической диаграммы. Зная количество добавленного спирта, можно легко рассчитать состав исходной расслаивающейся смеси. Показатель преломления измерялся на рефрактометре Аббе при 25°С, плотность измерялась пикнометрически в термостате при температуре 30°±0,025°С.

Плотность и показатель преломления тройной системы приведены в табл. 1. В этой таблице в начале каждого разреза дано постоянное соотношение спирта и воды. На основании этих данных была вычерчена аналитическая диаграмма. Для этой системы при выражении состава в молярных процентах угол между линиями постоянной плотности и постоянного коэффициента активности на треугольной диаграмме очень мал, особенно в области, богатой дихлорэтаном. Поэтому точность отсчета состава по такой диаграмме незначительна. В связи с этим аналитическую диаграмму

Таблица 1

Вес. % $C_2H_4Cl_2$	$d_{4°}^{30°}$	$n_D^{25°}$	Вес. % $C_2H_4Cl_2$	$d_{4°}^{30°}$	$n_D^{25°}$
Спирт — вода 96,85 : 3,15			Вода — спирт 81,65 : 18,35		
20,91	0,8541	1,3712	21,87	0,8924	1,3735
27,96	0,8783	1,3760	40,18	0,9517	1,3842
47,74	0,9533	1,3890	55,35	1,0106	1,3951
62,81	1,0207	1,4012	64,26	1,0466	1,4030
72,35	1,0680	1,4100	73,97	1,0912	1,4120
80,10	1,1103	1,4180			
Спирт — вода 93,5 : 6,5			Спирт — вода 76,7 : 23,3		
20,87	0,8615	1,3720	21,59	0,9016	1,3733
30,43	0,8934	1,3776	39,94	0,9599	1,3840
46,49	0,9532	1,3882	55,01	1,0157	1,3952
62,50	1,0230	1,4008	66,36	1,0624	1,4050
70,17	1,0598	1,4075	Спирт — вода 71,65 : 28,35		
76,64	1,0930	1,4141	16,06	0,8963	1,3701
83,06	1,1281	1,4206	27,03	0,9275	1,3752
88,14	1,1565	1,4262	36,22	0,9565	1,3817
95,44	1,2051	1,4358	40,29	0,9693	1,3842
Спирт — вода 90,25 : 9,75			53,01	1,0150	1,3937
20,17	0,8666	1,3720	Спирт — вода 67,0 : 33,0		
35,83	0,9197	1,3813	16,42	0,9075	1,3698
54,15	0,9912	1,3942	27,33	0,9375	1,3760
63,79	1,0330	1,4021	34,57	0,9600	1,3800
71,93	1,0734	1,4096	39,66	0,9757	1,3840
78,60	1,1065	1,4160	Спирт — вода 63,0 : 37,0		
83,60	1,1351	1,4218	15,51	0,9107	1,3687
89,17	1,1666	1,4280	25,33	0,9395	1,3743
93,86	1,1952	1,4333	34,96	0,9676	1,3784
96,01	1,2098	1,4365	Спирт — вода 58,5 : 41,5		
Спирт — вода 85,6 : 14,4			18,31	0,9189	1,3673
20,37	0,8785	1,3726	23,55	0,9441	—
36,20	0,9296	1,3820			
53,98	0,9972	1,3942			
66,09	1,0494	1,4044			
73,75	1,0863	1,4112			
80,72	1,1221	1,4187			
85,99	1,1503	1,4242			

необходимо было вычертить в весовых процентах. Весовые проценты пересчитывались в молярные.

Давление пара всех бинарных и тройной систем было измерено при 40, 50 и 60°. Данные для двойной системы этиловый спирт—1,2-дихлорэтан уже опубликованы в одной из предыдущих статей [1].

Давление пара в двойной системе этиловый спирт — вода измерялось многими авторами. При сравнении данных М. С. Вревского [7], К. А. Дулецкой [8] и Шенборна с сотрудниками [9], имевшихся в нашем распоряжении, было обнаружено, что они довольно значительно отличаются друг от друга, особенно в области, содержащей много воды. Полученные нами экспериментальные данные для этой системы приведены в табл. 2, где $d_{4°}^{25°}$ — плотность, P — общее давление, p_1 и p_2 — парциальные давления компонентов. При помощи уравнения Гиббса — Дюгема мы проверили наши и литературные данные. Результаты этой сравнительной проверки приведены в табл. 3, где x есть молярная доля спирта, $p_с$ и $p_в$ — парциальные давления спирта и воды. Эта таблица показывает, что в области, бо-

Таблица 2

$d_{4^\circ}^{25^\circ}$		Молярная доля воды		P	p_1	p_2
Жидкость	Пар	в жидкости	в паре			
		$t = 40°$				
0,7858	0,7858	0,000	0,000	134,4	0,0	134,4
0,8024	0,8011	0,140	0,131	134,0	17,5	116,5
0,8136	0,8092	0,221	0,192	132,9	25,5	107,4
0,8288	0,8184	0,324	0,256	130,5	33,4	97,1
0,8477	0,8272	0,440	0,314	127,4	40,0	87,4
0,8805	0,8435	0,602	0,405	121,0	49,0	72,0
0,9070	0,8520	0,707	0,464	115,2	53,4	61,8
0,9550	0,8642	0,870	0,527	99,6	52,5	47,1
0,9638	0,8742	0,901	0,576	91,9	52,9	39,0
0,9753	0,9008	0,942	0,684	79,6	54,4	25,2
0,9863	0,9398	0,975	0,820	66,3	54,4	11,9
0,9971	0,9971	1,000	1,000	55,3	55,3	0,0
		$t = 50°$				
0,7858	0,7858	0,000	0,000	222,6	0,0	222,6
0,7919	0,7921	0,053	0,055	223,1	12,3	210,8
0,7943	0,7940	0,074	0,071	223,0	15,8	207,2
0,7992	0,7986	0,115	0,109	222,9	24,3	198,6
0,8021	0,8010	0,138	0,130	222,8	29,0	192,8
0,8276	0,8191	0,318	0,260	218,1	56,7	161,4
0,8440	0,8273	0,419	0,315	213,4	67,2	146,2
0,8687	0,8372	0,549	0,377	204,8	77,2	127,6
0,9198	0,8548	0,754	0,479	187,9	90,0	97,9
0,9607	0,8713	0,890	0,561	161,0	90,3	70,7
0,9852	0,9312	0,971	0,792	115,7	91,6	24,1
0,9971	0,9971	1,000	1,000	92,5	92,5	0,0
		$t = 60°$				
0,7858	0,7858	0,000	0,000	353,6	0,0	353,6
0,7916	0,7916	0,051	0,051	354,6	18,1	336,5
0,7941	0,7941	0,072	0,072	355,0	25,6	330,4
0,7987	0,7986	0,109	0,110	355,4	39,1	316,3
0,8018	0,8006	0,135	0,125	354,2	44,3	309,9
0,8276	0,8194	0,318	0,262	349,4	91,5	257,9
0,8414	0,8305	0,403	0,336	343,1	115,3	227,8
0,8671	0,8440	0,541	0,420	330,8	138,9	191,9
0,9139	0,8572	0,733	0,489	306,5	149,8	156,7
0,9566	0,8702	0,875	0,554	270,0	149,5	120,5
0,9836	0,9226	0,967	0,767	195,7	150,1	45,6
0,9971	0,9971	1,000	1,000	150,3	150,3	0,0

гатой водой, данные М. С. Вревского и К. А. Дулецкой, пользовавшихся одинаковой методикой, оказываются менее точными, чем наши данные и данные Шенборна с сотрудниками.

Следует отметить, что в системе этиловый спирт — вода коэффициенты активности компонентов имеют необычную температурную зависимость. С повышением температуры коэффициенты активности воды не уменьшаются, а увеличиваются, в то время как коэффициенты активности спирта остаются почти неизменными.

Двойная система вода — 1,2-дихлорэтан относится к гетероазеотропным. Состав гетероазеотропа, определенный экспериментально и вы-

Таблица 3

$t = 50°$

x_c	$\frac{1-x_c}{x_c}$	$\frac{d \lg p_c}{dx_c} : \frac{d \lg p_в}{d(1-x_c)}$ по данным				
		Удовенко и Фаткулиной	Вревского	Дулецкой	Шенборна
0,25	3,00	3,64	5,5	6,00	2,48
0,50	1,00	0,91	0,71	0,96	0,79
0,75	0,33	0,32	0,32	0,34	0,46

Таблица 4

$t_{кип}$ °C	P		Весовой процент воды	
	экспер.	теорет.	экспер.	теорет.
40	209,4	211,9	6,11	6,08
50	325,8	328,1	6,73	6,67
60	492,1	494,8	7,93	7,16
69,9	723,0	725,7	10,2	7,91
71,4	760,0	—	10,8	8,00

численный теоретически при разных температурах, дан в табл. 4, где P — общее давление. Из таблицы видно, что при низких температурах сходимость между экспериментальными и теоретически вычисленными значениями вполне удовлетворительная. При высоких температурах сходимость становится хуже, что объясняется увеличением взаимной растворимости воды и дихлорэтана. Проведенные нами многократные определения состава гетероазеотропа показали вполне удовлетворительную сходимость отдельных измерений. Однако количество воды в данном гетероазеотропе, найденное при нормальном давлении и равное 10,8%, значительно отличается от литературных данных — 19,5% [10, 11], но близко к теоретически вычисленному количеству, равному 8%.

Из табл. 4 также видно, что с повышением температуры кипения количество воды в гетероазеотропе увеличивается. То же самое наблюдается в системе вода — бензол [12]. Распространяя правило М. С. Вревского об изменении состава, азеотропных смесей с температурой, можно сказать, что с повышением температуры в гетероазеотропе увеличивается содержание того компонента, испарение которого требует большей затраты энергии.

Вследствие незначительной взаимной растворимости воды и дихлорэтана коэффициенты активности их имеют большие значения, порядка 500 для дихлорэтана в водном слое и 100 для воды в дихлорэтановом слое. За стандартное состояние при этом было принято состояние чистого компонента.

Давление, состав пара и составы сопряженных растворов гетерогенной части тройной системы приведены в табл. 5. Из таблицы видно, что при всех температурах с увеличением содержания спирта общее давление сначала возрастает, достигает максимума и затем незначительно понижается. Это объясняется тем, что состав тройного азеотропа приходится как раз

на область расслаивания, что имеет место почти во всех аналогичных системах. Давление же пара тройного азеотропа является максимальным.

Из-за экономии места мы не приводим здесь парциальных давлений и коэффициентов активности компонентов в области расслаивания. Однако из приведенных здесь экспериментальных данных эти величины могут быть легко вычислены. При добавлении спирта растворимость воды и дихлорэтана увеличивается, а коэффициенты активности резко уменьшаются.

В табл. 6 приведен состав тройного азеотропа при разных температурах. При температурах 40, 50 и 60° состав был определен путем интерполирования на основании данных табл. 5. При атмосферном давлении (736 мм)

Таблица 5

P	Верхний слой (молярная доля)		Нижний слой (молярная доля)		Пар	
	$C_2H_4Cl_2$	H_2O	$C_2H_4Cl_2$	H_2O	$C_2H_4Cl_2$	H_2O
			$t = 40°$			
209,4	0,0018	0,9982	0,9896	0,0104	0,737	0,263
225,0	0,002	0,955	0,956	0,011	0,695	0,221
234,4	0,003	0,917	0,910	0,025	0,643	0,214
238,8	0,004	0,895	0,877	0,034	0,600	0,233
241,4	0,008	0,857	0,798	0,061	0,608	0,189
242,1	0,012	0,827	0,774	0,070	0,592	0,210
242,9	0,016	0,805	0,726	0,090	0,577	0,219
243,3	0,036	0,730	0,580	0,160	0,569	0,216
242,1	0,062	0,663	0,456	0,238	0,574	0,205
			$t = 50°$			
325,8	0,0019	0,9981	0,985	0,015	0,716	0,284
350,0	0,0025	0,962	0,950	0,013	0,696	0,223
366,6	0,004	0,920	0,878	0,043	0,609	0,234
373,4	0,008	0,887	0,820	0,055	0,583	0,231
375,0	0,012	0,856	0,766	0,075	0,565	0,240
377,4	0,017	0,828	0,690	0,110	0,563	0,227
378,0	0,024	0,793	0,631	0,140	0,556	0,224
376,5	0,030	0,740	0,520	0,205	0,555	0,223
375,4	0,059	0,690	0,440	0,258	0,556	0,216
			$t = 60°$			
492,1	0,0022	0,9978	0,979	0,021	0,680	0,320
528,1	0,003	0,964	0,930	0,022	0,658	0,253
554,0	0,006	0,921	0,850	0,050	0,586	0,256
560,8	0,009	0,890	0,800	0,070	0,558	0,259
566,0	0,015	0,842	0,756	0,087	0,541	0,249
566,7	0,018	0,824	0,688	0,118	0,539	0,245
567,2	0,025	0,791	0,615	0,156	0,537	0,237
566,9	0,041	0,740	0,499	0,226	0,534	0,231
565,3	0,060	0,700	0,441	0,267	0,527	0,237

состав тройного азеотропа был определен путем перегонки на колонке в 20 теоретических тарелок. Состав тройного азеотропа в этой системе при нормальном давлении, известный в литературе [10], несколько отличается от состава, найденного нами. Из табл. 6 видно, что с повышением температуры в тройном азеотропе увеличивается содержание воды и спирта, а содержание дихлорэтана уменьшается. Таким образом, здесь опять может быть применено правило М. С. Вревского о температурной зависимости состава азеотропных смесей.

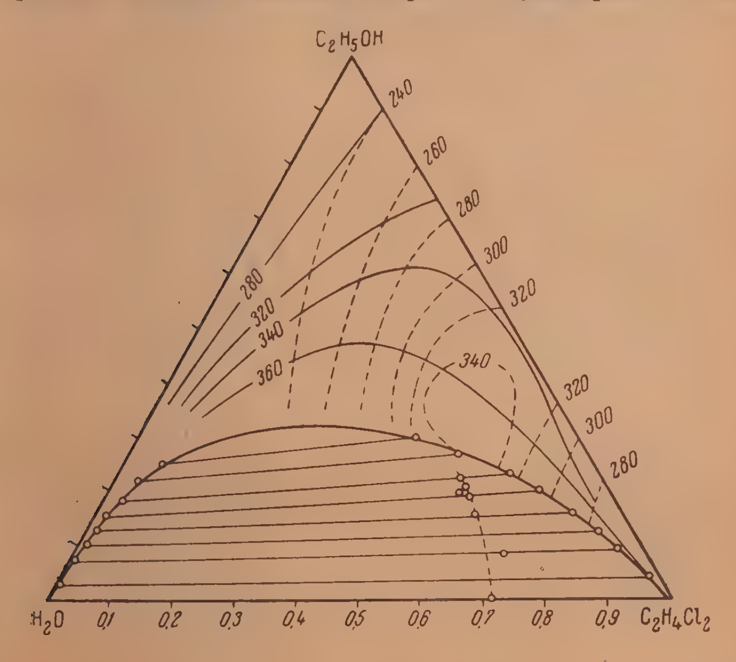
Таблица 6

Температура кипения °C	Давление пара (в мм)	Весовой процент		
		$C_2H_4Cl_2$	H_2O	C_2H_5OH
40	243,4	80,68	5,57	13,75
50	378,1	79,45	5,82	14,73
60	567,3	78,15	6,21	15,64
67,16	736,0	77,03	7,12	15,85

Для гомогенной части тройной системы было изучено четыре разреза с различным постоянным соотношением воды и спирта. Полученные данные приведены в табл. 7—9.

Состав выражен в молярных долях. В этих таблицах разрезы отмечены римскими цифрами.

На рисунке 1 представлена общая диаграмма давления пара и растворимости тройной системы этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — вода при



50°; состав выражен в молярных долях. Сплошные линии изображают проекцию поверхности жидкости, прерывистые линии—проекцию поверхности пара. В гетерогенной части прерывистая линия, начинающаяся в точке, отвечающей гетероазеотропу воды и дихлорэтана, соединяет составы паров, равновесных сопряженным растворам. Эта линия почти прямая; на ней находится состав тройного азеотропа. Поверхности пара и жидкости в этой системе соприкасаются в семи точках, соответствующих чистым компонентам, трем бинарным азеотропам и тройному азеотропу. Состав пара при перегонке стремится к составу тройного азеотропа.

Таким образом, в системе этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — вода имеется значительная область расслаивания, три бинарных азеотропа, тройной азеотроп с минимальной температурой кипения, три поля перегонки и три непереходимые линии. Непереходимые линии соединяют состав тройного азеотропа с составами бинарных азеотропов — они яв-

Таблица 7

$t = 40°$

Жидкость		Пар		Молярная доля				P
				в жидкости		в паре		
$n_D^{25°}$	$d_{4°}^{30°}$	$n_D^{25°}$	$d_{4°}^{30°}$	$C_2H_4Cl_2$	H_2O	$C_2H_4Cl_2$	H_2O	
Спирт — вода 0,887 : 0,113								134,3
1,4404	1,2320	1,4337	1,1986	0,957	0,011	0,870	0,018	174,0
1,4390	1,2256	1,4287	1,1723	0,935	0,013	0,778	0,043	186,6
1,4334	1,1953	1,4192	1,1226	0,848	0,015	0,625	0,098	215,6
1,4276	1,1710	1,4170	1,1115	0,781	0,036	0,599	0,104	222,3
1,4185	1,1160	1,4146	1,0998	0,628	0,056	0,565	0,113	228,2
1,4118	1,0813	1,4136	1,0945	0,553	0,072	0,552	0,116	228,1
1,3988	1,0111	1,4113	1,0826	0,459	0,084	0,517	0,132	225,9
1,3956	0,9913	1,4100	1,0755	0,357	0,087	0,503	0,134	223,5
1,3852	0,9364	1,4078	1,0614	0,244	0,094	0,472	0,134	214,2
1,3764	0,8883	1,4030	1,0343	0,151	0,110	0,442	0,078	198,8
1,3714	0,8585	1,3947	0,9903	0,104	0,095	0,345	0,092	183,2
1,3670	0,8335	1,3860	0,9425	0,060	0,110	0,251	0,100	164,9
1,3646	0,8183	1,3771	0,8904	0,038	0,113	0,165	0,070	151,9
1,3622	0,8081	1,3683	0,8419	0,020	0,122	0,077	0,077	141,9
Спирт — вода 0,665 : 0,335								130,2
1,4058	1,0591	1,4160	1,1130	0,431	0,203	0,550	0,167	237,5
1,4028	1,0415	1,4152	1,1114	0,393	0,209	0,535	0,194	237,0
1,3950	1,0026	1,4134	1,1002	0,305	0,230	0,509	0,202	232,8
1,3840	0,9444	1,4110	1,0862	0,198	0,260	0,486	0,202	223,4
1,3749	0,8924	1,4056	1,0749	0,108	0,291	0,430	0,194	202,0
1,3710	0,8730	1,4015	1,0357	0,071	0,314	0,382	0,205	187,4
1,3685	0,8577	1,3950	1,0002	0,050	0,315	0,313	0,211	173,5
1,3675	0,8536	1,3943	0,9958	0,040	0,331	0,324	0,169	168,5
1,3648	0,8389	1,3808	0,9222	0,022	0,319	0,172	0,230	150,7
Спирт — вода 0,525 : 0,475								126,0
1,3811	0,9435	1,4150	1,1075	0,152	0,388	0,541	0,192	228,1
1,3753	0,9145	1,4119	1,0922	0,103	0,412	—	—	213,9
1,3742	0,9089	1,4096	1,0810	0,094	0,415	0,469	0,206	210,2
1,3716	0,8952	1,4062	1,0645	0,070	0,435	0,451	0,177	200,1
1,3699	0,8863	1,4050	1,0561	0,058	0,438	0,433	0,185	190,4
1,3675	0,8748	1,3998	1,0284	0,038	0,452	0,373	0,194	175,1
1,3643	0,8609	1,3848	0,9481	0,015	0,467	0,207	0,259	148,5
1,3630	0,8528	1,3722	0,8793	0,003	0,477	0,081	0,315	132,5
Спирт — вода 0,420 : 0,580								122,0
1,3770	0,9475	Расслаивается		0,112	0,513	0,542	0,214	234,3
1,3720	0,9202	1,4120	1,0950	0,074	0,530	0,500	0,207	217,2
1,3689	0,9068	1,4074	1,0746	0,053	0,542	0,449	0,219	204,0
1,3664	0,8938	1,3990	1,0298	0,030	0,562	0,352	0,241	182,1

ляются верхними линиями «хребтов». По этим линиям поверхности пара и жидкости не соприкасаются.

Система этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — вода может быть использована для получения абсолютного спирта. Составы азеотропных смесей и их температуры кипения являются основными показателями азеотропной перегонки. Исходя из полученных нами данных, мы нашли, что теоретически минимальное количество спирта в подлежащей обезвоживанию водно-спиртовой смеси составляет 69% по весу. Зная состав тройного азео-

Таблица 8

$t = 50°$

Жидкость		Пар		Молярная доля				P
				в жидкости		в паре		
$n_D^{25°}$	$d_{4°}^{30°}$	$n_D^{25°}$	$d_{4°}^{30°}$	$C_2H_4Cl_2$	H_2O	$C_2H_4Cl_2$	HO_2	
Спирт — вода 0,883 : 0,117								223,0
1,4400	1,2310	1,4330	1,1945	0,950	0,013	0,859	0,020	266,0
1,4388	1,2236	1,4281	1,1692	0,932	0,016	0,766	0,047	287,3
1,4328	1,1920	1,4189	1,1189	0,850	0,020	0,612	0,105	331,0
1,4265	1,1648	1,4150	1,1008	0,764	0,038	0,571	0,112	344,0
1,4165	1,1067	1,4124	1,0880	0,612	0,060	0,534	0,128	352,6
1,4113	1,0804	1,4116	1,0812	0,526	0,114	0,525	0,118	353,8
0,4005	1,0207	1,4093	1,0720	0,411	0,084	0,491	0,140	351,4
1,3975	1,0056	1,4087	1,0677	0,382	0,075	0,487	0,133	350,0
1,3873	0,9493	1,4055	1,0508	0,265	0,096	0,449	0,137	337,4
1,3793	0,9051	1,4013	1,0282	0,221	0,102	0,404	0,130	321,8
1,3732	0,8696	1,3950	0,9917	0,159	0,104	0,347	0,096	299,4
1,3681	0,8410	1,3862	0,9439	0,070	0,111	0,250	0,110	273,3
1,3650	0,8208	1,3778	0,8955	0,041	0,113	0,130	0,077	253,7
1,3628	0,8097	1,3690	0,8445	0,023	0,122	0,083	0,078	236,5
Спирт — вода 0,664 : 0,336								217,0
1,4122	1,0906	1,4152	1,1080	0,511	0,174	0,551	0,166	369,5
1,4063	1,0613	1,4131	1,1010	0,436	0,202	0,508	0,219	368,6
1,4032	1,0458	1,4127	1,0976	0,405	0,199	0,499	0,211	366,8
1,3976	1,0146	1,4116	1,0916	0,336	0,225	0,490	0,209	363,3
1,3869	0,9591	1,4086	1,0751	0,221	0,273	0,458	0,214	352,5
1,3773	0,9083	1,4032	1,0457	0,133	0,289	0,405	0,199	326,9
1,3734	0,8866	1,4031	1,0294	0,092	0,311	0,366	0,217	310,6
1,3700	0,8662	1,3955	1,0032	0,064	0,306	0,324	0,209	288,1
1,3690	0,8612	1,3940	0,9942	0,052	0,326	0,320	0,168	283,8
1,3655	0,8420	1,3822	0,9307	0,027	0,325	0,189	0,222	252,3
Спирт — вода 0,540 : 0,460								210,0
1,3858	0,9674	1,4135	1,1002	0,195	0,366	0,522	0,195	360,1
1,3793	0,9351	1,4114	1,0976	0,137	0,396	—	—	347,1
1,3776	0,9244	1,4096	1,0816	0,122	0,397	0,475	0,197	340,8
1,3740	0,9076	1,4072	1,0705	0,089	0,425	0,461	0,181	326,8
1,3727	0,9008	1,4039	1,0522	0,079	0,430	0,419	0,191	317,8
1,3690	0,8811	1,3993	1,0278	0,049	0,444	0,361	0,216	291,8
1,3652	0,8616	1,3852	0,9516	0,019	0,455	0,211	0,256	252,8
1,3635	0,8506	1,3732	0,8845	0,005	0,459	0,091	0,305	226,7
Спирт — вода 0,428 : 0,572								203,8
1,3800	0,9594	расслаивается		0,131	0,502	0,534	0,209	366,2
1,3725	0,9205	1,4080	1,0785	0,076	0,529	0,447	0,238	336,4
1,3688	0,9054	1,4040	1,0560	0,051	0,541	0,407	0,234	315,2
1,3658	0,8908	1,3950	1,0106	0,029	0,559	0,300	0,282	277,6

тропа и количество воды в исходной водно-спиртовой смеси, всегда можно рассчитать, сколько нужно добавить дихлорэтана, чтобы с наименьшими потерями спирта получить наибольшее количество безводного спирта. Ясно, что метод азеотропной перегонки только тогда эффективен, когда для этой цели пользуются высокоэффективными перегонными колонками.

Безводный спирт, полученный нами путем азеотропной перегонки с дихлорэтаном, имел следующие константы: $d_{4°}^{25°} = 0{,}7852$, $n_D^{25°} = 1{,}3590$, $t_k = 78{,}35°$ при $P = 760$ мм.

Таблица 9

$t = 60°$

Жидкость		Пар		Молярная доля				P
				в жидкости		в паре		
$n_D^{25°}$	$d_{4°}^{30°}$	$n_D^{25°}$	$d_{4°}^{30°}$	$C_2H_4Cl_2$	H_2O	$C_2H_4Cl_2$	H_2O	
Спирт — вода 0,880 : 0,120								355,0
1,4400	1,2298	1,4320	1,1908	0,950	0,013	0,843	0,022	393,7
1,4384	1,2220	1,4270	1,1633	0,934	0,013	0,753	0,047	425,0
1,4322	1,1904	1,4166	1,1101	0,859	0,020	0,593	0,107	492,4
1,4266	1,1654	1,4142	1,0980	0,764	0,038	0,557	0,114	512,9
1,4148	1,0972	1,4127	1,0894	0,639	0,068	0,538	0,126	531,3
1,4105	1,0756	1,4098	1,0740	0,518	0,107	0,505	0,125	533,3
1,4011	1,0252	1,4078	1,0647	0,416	0,098	0,476	0,137	531,2
1,3990	1,0131	1,4070	1,0596	0,400	0,076	0,466	0,138	529,2
1,3893	0,9600	1,4042	1,0439	0,282	0,106	0,431	0,144	517,0
1,3808	0,9119	1,4006	1,0233	0,189	0,117	0,403	0,110	494,2
1,3744	0,8762	1,3934	0,9846	0,134	0,111	0,331	0,101	467,7
1,3700	0,8510	1,3870	0,9491	0,086	0,120	0,261	0,106	440,0
1,3656	0,8245	1,3781	0,8987	0,045	0,122	0,174	0,082	404,6
1,3630	0,8108	1,3698	0,8490	0,022	0,117	0,093	0,078	378,0
Спирт — вода 0,655 : 0,335								349,0
1,4130	1,0940	1,4140	1,1003	0,517	0,172	0,534	0,164	556,8
1,4061	1,0611	1,4128	1,0983	0,437	0,210	0,502	0,213	555,4
1,4040	1,0491	1,4110	1,0912	0,415	0,194	0,479	0,226	553,2
1,3983	1,0203	1,4100	1,0833	0,343	0,222	0,473	0,216	548,6
1,3882	0,9660	1,4081	1,0730	0,248	0,240	0,451	0,221	537,9
1,3788	0,9167	1,4025	1,0426	0,147	0,285	0,397	0,204	505,1
1,3752	0,8969	1,3982	1,0200	0,110	0,301	0,343	0,222	485,4
1,3710	0,8720	1,3968	1,0102	0,071	0,309	0,334	0,203	455,1
1,3702	0,8693	1,3930	0,9897	0,065	0,320	0,304	0,190	450,0
1,3661	0,8458	1,3825	0,9319	0,031	0,324	0,191	0,222	404,5
Спирт — вода 0,536 : 0,464								339,0
1,3868	0,9731	1,4122	1,0945	0,207	0,364	0,505	0,198	545,8
1,3820	0,9486	1,4110	1,0916	0,161	0,382	—	—	532,4
1,3797	0,9363	1,4090	1,0790	0,142	0,389	0,464	0,212	524,5
1,3767	0,9211	1,4055	1,0622	0,115	0,407	0,429	0,216	510,2
1,3748	0,9113	1,4040	1,0528	0,096	0,417	0,417	0,207	498,7
1,3706	0,8912	1,3982	1,0238	0,063	0,439	0,343	0,236	466,5
1,3660	0,8654	1,3864	0,9592	0,026	0,449	0,209	0,257	408,1
1,3640	0,8517	1,3738	0,8909	0,010	0,449	0,095	0,322	367,3
Спирт — вода 0,420 : 0,580								326,5
1,3840	0,9793	расслаивается		0,168	0,484	0,528	0,199	555,2
1,3731	0,9232	1,4060	1,0690	0,083	0,544	0,417	0,263	508,0
1,3700	0,9106	1,4032	1,0532	0,060	0,541	0,395	0,244	491,0
1,3656	0,8891	1,3908	0,9896	0,027	0,570	0,257	0,304	422,4

Выводы

1. Измерено давление и состав пара двойной системы этиловый спирт — вода при температурах 40, 50 и 60°.

2. Экспериментально определен состав гетероазеотропа системы вода — 1,2-дихлорэтан при нескольких температурах.

3. Измерено давление и состав пара гетерогенной и гомогенной части тройной системы этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — вода при температурах 40, 50 и 60°.

4. Определен состав тройного азеотропа в изученной системе при нескольких температурах.

5. Отмечено, что правило М. С. Вревского об изменении состава азеотропных смесей с температурой может быть распространено на гетероазеотропы и тройные азеотропы.

6. Указан принцип расчета количества дихлорэтана, необходимого для обезвоживания любой конкретной водно- спиртовой смеси.

Среднеазиатский государственный университет
Ташкент

Поступила
22.X.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткулина, Журн. физ. химии, 26, 719, 1952.
2. В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткулина, Журн. физ. химии, 26, 892, 1952.
3. Франц. патент 701355, 16/III—1931 г.
4. В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткулина, Журн. физ. химии, 26, 211 , 1952.
5. G. Scatchard, C. L. Raymond, H. H. Gilmann, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 1275, 1938.
6. Д. И. Менделеев, Соч. т. 4, стр. 145—146, ОНТИ,—химтеорет. Л—д 1937.
7. М. С. Вревский, О составе и упругости пара растворов, Москва, 1911.
8. К. А. Дулецкая, Журн. общ. химии, 15, 9, 1945.
9. C. A. Jones, A. P. Colburn, E. M. Schoenborn, Ind., Eng. Chem., 35, 666, 1943.
10. L. H. Horsley, Anal. Chem., 19, 508, 1947.
11. H. Bahr, H. Zieler, Zs. angew. Chem. 43, 286, 1930.
12. J. Rabcewiz-Zubkowski, Roszniki. Chem. 14, 19, 1934.

О ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ. X.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА ГЛАДКОЙ ПЛАТИНЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А. Д. Обручева

В настоящей работе мы воспользовались методом кривых заряжения для изучения адсорбции кислорода на гладкой спектрально чистой платине при анодной поляризации в значительном интервале плотностей тока, а также при длительном окислении на воздухе в широком интервале температур.

Измерения проводились в описанной ранее ячейке [1,2], объем жидкости в которой был сведен к минимуму. Для анодной поляризации применялась ячейка, снабженная углублением в центральной части, в которой поляризуемая проволока помещалась в вертикальном положении. Проволока эта прижималась к нижнему контакту при помощи стеклянной палочки, впаянной в стеклянный затвор. По окончании поляризации проволока захватывалась предварительно прокаленной кварцевой трубочкой во избежание восстановления поверхности случайными органическими примесями, промывалась из капилляра несколькими каплями исследуемого обескислороженного раствора для того, чтобы пересыщенный кислородом электролит из поляризационной ячейки не попал в ячейку для измерения, в которую после этого переводилась проволока. Раствор предварительно очищался соприкосновением с платинированной платиной.

В настоящей работе приведены кривые зависимости потенциала от количества пропущенного электричества при катодной поляризации электрода, предварительно окисленного тем или другим способом, а также несколько кривых, соответствующих анодной поляризации электрода, потенциал которого был предварительно доведен до 0,08 V по обратимому водородному электроду в том же растворе. При снятии кривых заряжения поляризация, как правило, производилась током плотностью $6{,}1 \cdot 10^{-7}$ А/см². На рисунках абсциссы выражают количество пропущенного электричества в кулонах на кв. сантиметр, считая на видимую поверхность электрода, ординаты — потенциал электрода в вольтах относительно водородного электрода в том же растворе. Во всех измерениях, где это не оговорено, в качестве электролита применялась $1N$ H_2SO_4.

Перед каждым окислением платина обрабатывалась стандартно, а именно: травилась в царской водке, отмывалась горячей, дважды перегнанной водой, прокаливалась 10 сек. при 900° в кварцевой трубке на воздухе, после чего восстанавливалась катодно до значения потенциала 0,08 V. Это значение потенциала и было исходным перед каждым окислением.

Анодная поляризация в серной кислоте

Катодные кривые заряжения после анодной поляризации током плотностью 10^{-7}—10^{-3} А/см² в течение 4 час. в нормальной серной кислоте имели в основном наблюденную ранее во всех случаях окисления гладкой платины форму с задержкой около 0,7 V, причем задержка эта была тем длиннее, чем выше плотность поляризующего тока (рис. 1). Кривая *I* получена после поляризации током 10^{-7} А/см², кривая *II* — 10^{-5} А/см², *III* — 10^{-3} А/см². После снятия каждой из приведенных катодных кривых снималась соответственная анодная кривая, водородная часть которой служила мерой поверхности электрода. На приведенных катодных кривых не наблюдается четкого разделения водородной и кислородной областей, поскольку при значительном поглощении кислорода часть его снимается и при потенциалах, при которых происходит уже посадка водорода. Анодная поляризация в течение 4 час. разрыхляет поверхность даже при плотности тока 10^{-7} А/см², и протяженность водородной части соответственной анодной

кривой составляет $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ кул/см², в то время как после прокаливания в водороде она не превышает $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ кул/см².

В полном соответствии с данными, приведенными в предыдущей работе о платинированной платине [3], мы наблюдаем и на гладкой платине упрочнение кислорода, снимаемого вблизи 0,7 V после поляризации до более высоких анодных потенциалов, как это видно из сравнения кривых рис. 2, которые были получены после поляризации током 10^{-1} А/см², с кривыми рис. 1.

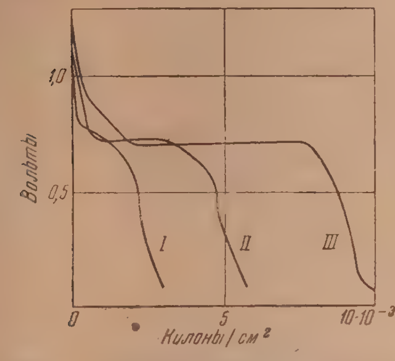


Рис. 1. Катодные кривые заряжения после анодной поляризации гладкой платины в 1 N H_2SO_4 в течение 4 час. Кривая I — анодная поляризация током 10^{-7} А/см², II — 10^{-5} А/см², III — 10^{-3} А/см²

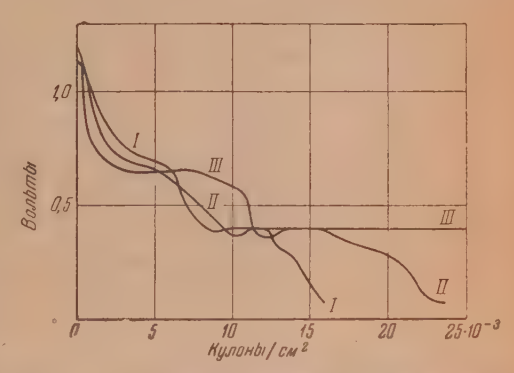


Рис. 2. Катодные кривые заряжения после анодной поляризации гладкой платины в 1N H_2SO_4 током 10^{-1} А/см². Кривая I — анодная поляризация в течение 4 час., II — 19 час., III—44 час.

После поляризации током 10^{-1} А/см² форма катодной кривой изменяется (рис. 2). Кроме первой задержки на кривой появляется вторая задержка в виде горизонтальной площадки при потенциале 0,39 V. При снятии кривой заряжения потенциал сначала доходит до значения, которое лежит на 0,03—0,04 V отрицательнее, чем потенциал второй задержки, а потом уже возвращается обратно к значению, соответствующему горизонтальной задержке, которое и сохраняет в течение некоторого времени. Появление почти строго горизонтальной площадки указывает на фазовый характер поверхностного окисла. Вторая задержка, так же как и первая, тем длиннее, чем длительнее анодная поляризация (рис. 2, кривая I — поляризация в течение 4 час., кривая II — 19 час., кривая III — 44 час). При размыкании тока в этой области потенциал смещается к значениям около 0,7 V. Это указывает на то, что потенциал, при котором наблюдается вторая задержка, не является равновесным, а лишь потенциалом, при котором некоторый окисел восстанавливается при катодной поляризации. Следует отметить, что изменение формы катодной кривой наблюдается только после достижения плотности поляризующего тока 10^{-1} А/см² и что даже при длительной поляризации более слабым током вторая задержка не появляется. При поляризации током 10^{-1} А/см² проволока рыжеет, что видно невооруженным глазом. При последующей катодной поляризации, даже до значения обратимого водородного потенциала, рыжий налет на проволоке сохраняется. Возможно, что часть окисла в этом случае отслаивается, теряя контакт с электродом. В. И. Гинзбургом и В. И. Веселовским [4] при анодной поляризации платины в серной кислоте было обнаружено высшее кислородное поверхностное соединение, дающее задержку на катодной кривой около 1,5 V. При применявшейся нами методике переноса электрода после поляризации из одной ячейки в другую мы могли исследовать катодную кривую, только начиная с потенциала 1,4 V.

В 8 N серной кислоте после 4 час. поляризации током плотностью 10^{-1} А/см² количество кислорода на платине было примерно втрое меньше, чем в случае 1 N кислоты в тех же условиях; кроме того, на кривой заряжения не наблюдается задержка при 0,39 V.

Анодная поляризация в хлорной кислоте

После анодной поляризации током 10^{-1} А/см² в 1 N хлорной кислоте мы получаем кривые, очень похожие на полученные в 1 N серной кислоте, с двумя задержками при тех же потенциалах. Количество кислорода на платине было, однако, меньше, чем при поляризации в серной кислоте.

Анодная поляризация в 1 N NaOH

На рис. 3 приведены катодные кривые, снятые после анодной поляризации в растворе щелочи: кривая I (длительность поляризации 4 часа,

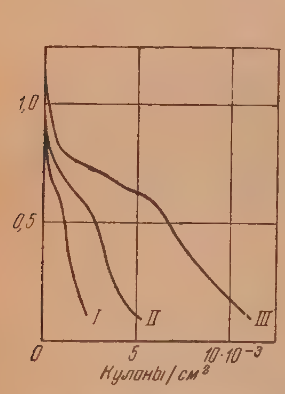


Рис. 3. Катодные кривые заряжения после анодной поляризации в 1N NaOH. Кривая I— анодная поляризация в течение 4 час. при плотности тока 10^{-3} А/см², II — 4 час. 10^{-1} А/см², III — 24 час. 10^{-1} А/см²

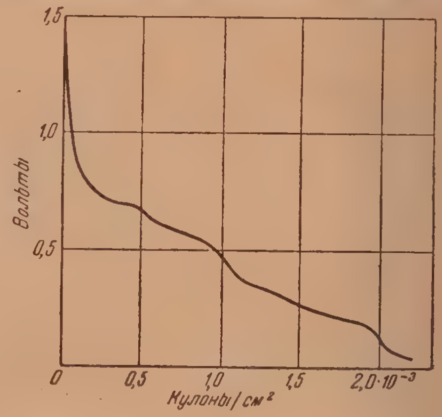


Рис. 4. Катодная кривая заряжения после анодной поляризации гладкой платины в 1N H_2SO_4 в течение 19 час. током 10^{-1} А/см² и последующей обработки 1N NaOH

плотность тока 10^{-3} А/см²; II —4 часа, 10^{-1} А/см²; III —24 часа, 10^{-1}А/см²). После анодной поляризации токами плотностью 10^{-3} и 10^{-1} А/см² в щелочи на поверхности платины получается меньше кислорода, чем в кислоте. Так, при поляризации током 10^{-1} А/см² количество кислорода, посаженное на платину в щелочи в одинаковое время, меньше количества кислорода, посаженного в кислоте той же концентрации в 3 раза (ср. кривую I рис. 2 с кривой II рис. 3). Все кривые, полученные после поляризации в щелочи, очень пологи; задержка при 0,7 V на них почти не заметна, задержка при 0,39 V отсутствует, начальный же потенциал выше, чем после поляризации в кислоте. Для того чтобы однозначно показать, что форма кривой после поляризации в щелочи не связана с каким-либо случайным обстоятельством, например с отравлением следами ртути из амальгамы натрия, из которой готовилась щелочь, мы поставили следующий опыт. После 24 час. поляризации в щелочи электрод подвергался 4 час. поляризации в кислоте. Кривая катодного заряжения после такой повторной поляризации имела нормальную форму кривых, полученных после поляризации в кислоте, причем количество кислорода на поверхности было близко к сумме количеств, которые получились бы при поляризации в щелочи и в кислоте порознь. Для выяснения вопроса о том, связано ли

различие в формах кривых с условиями проведения анодной поляризации или же это различие зависит от состава раствора, в котором проводилась катодная поляризация, был проделан еще следующий опыт. Проволока поляризовалась анодно током 10^{-1} А/см² в серной кислоте 19 час., после этого перебрасывалась в ячейку со щелочью, в которой снималась кривая заряжения (рис. 4). Полученная кривая обнаруживала лишь следы обеих задержек, а также значительное снижение количества окислов на поверхности сравнительно с опытом 19 час. поляризации в кислоте. Это указывает на растворение окислов платины в щелочи.

При снятии катодных кривых заряжения после поляризации в щелочи наблюдается возвращение потенциала к более положительным значениям в случае перерыва поляризации, свидетельствующее о постепенном выходе кислорода из глубины металла на поверхность; явление это не наблюдается после анодной поляризации в серной кислоте. Возможно, что меньшее проникновение кислорода в глубину металла определяется более благоприятными условиями для образования фазовых окислов на поверхности в последнем случае.

Влияние ионов хлора на окисление поверхности платины при анодной поляризации в серной кислоте

Имеются литературные данные [5], указывающие на повышение кислородного перенапряжения на платине в присутствии ионов хлора.

Б. В. Эршлер [6] показал, что присутствие ионов хлора вызывает задержку посадки кислорода на поверхность платины. Такие же результаты

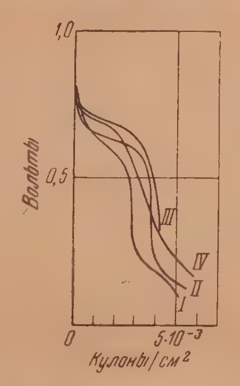


Рис. 5. Катодные кривые заряжения после анодной поляризации в $H_2SO_4 + HCl$. Кривая *I* — анодная поляризация в $H_2SO_4 + HCl$ в течение 2 час., *II*, *III* и *IV* — анодная поляризация в 1*N* H_2SO_4 в течение 2, 4 и 15 час. и последующая поляризация в $H_2SO_4 + HCl$ в течение часа

были получены нами при анодной поляризации иридия [7]. Мы попытались выяснить влияние ионов хлора на структуру окисной пленки на поверхности платины при длительной анодной поляризации. С этой целью мы прибавляли 0,02 *N* соляную кислоту при поляризации платины током 10^{-1} А/см² к 1 *N* серной кислоте как в начале опыта, так и после анодной поляризации различной длительности в чистой серной кислоте (рис. 5). Кривая *I* получена после 2 час. поляризации в $H_2SO_4 + HCl$, кривые *II*, *III* и *IV* после поляризации без HCl в течение 2, 4 и 15 час. и последующей поляризации в $H_2SO_4 + HCl$ в течение 1 часа. Как видно, присутствие HCl изменяет форму катодной кривой по сравнению с кривыми, полученными при поляризации током плотностью 10^{-1} А/см² в чистой серной кислоте: совершенно исчезает вторая задержка, и первая задержка делается менее явно выраженной. Общее количество кислорода на поверхности при этом снижается. Поскольку кривые рис. 5, относящиеся к различным условиям действия соляной кислоты, мало отличаются друг от друга, то можно полагать, что они выражают стационарное состояние поверхности платины, устанавливающееся при анодном окислении в присутствии соляной кислоты.

Без поляризации ион хлора не влиял на форму катодной кривой, что видно из следующих двух опытов. В одном случае мы ввели ион хлора после 17 час. поляризации и продолжили поляризацию на 1 час, в другом же случае электрод оставался после такой же поляризации в растворе, содержащем ионы хлора на 1 час, но без пропускания тока. В первом случае мы получили кривую, подобную кривым рис. 5, во втором же случае катодная кривая вполне совпадала с кривой, полученной после 17 час. поляризации в отсутствие иона хлора.

Таким образом, более высокие значение кислородного перенапряжения получаются при меньшем количестве окислов на поверхности платины.

В работе Хиклинга и Вильсона [8] показано, что введение в раствор некоторых добавок, как, например, NH_4CNS, также повышает кислородное перенапряжение на платине. Как следует из наших предварительных опытов, и в этом случае повышение кислородного перенапряжения сопровождается резким снижением количества окислов на поверхности платины.

Влияние окисления и последующего восстановления на форму анодных кривых заряжения

Как уже было нами отмечено, многократные восстановления и окисления, связанные с последовательной анодной и катодной поляризацией, значительно увеличивают поверхность платины, разрыхляя ее. До тех пор пока плотность тока при анодной поляризации не превышала 10^{-3}

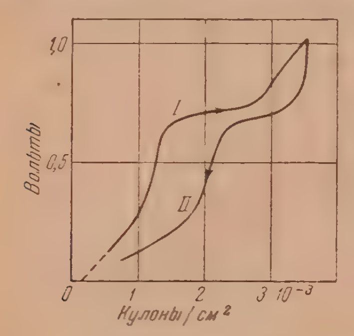


Рис. 6. Анодная (I) и катодная (II) кривые заряжения гладкой платины, подвергнутой предварительно анодной поляризации в $1N$ H_2SO_4 током 10^{-1} А/см² в течение 4 час. и доведенной катодной поляризацией до потенциала 0,08 V

А/см² наблюдалось только увеличение поверхности электрода. Однако если подвергнуть прокаленную в водороде платиновую проволоку анодной поляризации током 10^{-1} А/см² в течение 4 час. или более, после чего довести ее катодной поляризацией до значения потенциала 0,08 V и вновь поляризовать ее анодно слабыми токами порядка 10^{-7} А/см², то получаемая анодная кривая заряжения указывает на качественное изменение поверхности (рис. 6, кривая I — анодная кривая, полученная после восстановления поверхности, окисленной анодным током плотностью 10^{-1} А/см²; II — соответственная катодная кривая заряжения). Как и следовало ожидать, поверхность платины оказывается увеличенной, что видно из увеличения длины водородной задержки до $0{,}9 \cdot 10^{-3}$ кул/см². Кроме того, на анодной кривой при переходе к более высоким потенциалам появляется задержка между 0,7 и 1 V. Длина этой задержки соответствует $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ кул/см². Такие анодные кривые получаются только в том случае, когда предшествующая обработка металла должна была вызвать глубокое проникновение в него кислорода. Повидимому, атомы кислорода, внедряясь в решетку, нарушают ее, и это нарушение решетки облегчает образование упорядоченного окисла. Катодная кривая заряжения такой поверхности (рис. 6, кривая II) аналогична анодной при наличии петли гистерезиса. Последовательное снятие анодной и катодной кривых можно повторить несколько

раз, а также менять состав электролита, причем форма кривых сохраняется. Так, если перевести электрод, обладающий такой измененной поверхностью, из серной в соляную кислоту после окисления анодной поляризацией, восстановить его, а затем снять анодную кривую, то получаемая кривая обладает формой водородной части, характерной для обычных кривых заряжения в соляной кислоте, сохраняя увеличенную длину задержки в кислородной области. Однако, если при анодной поляризации проволоки в соляной кислоте дойти до значения потенциала, превышающего 1 V, описанный здесь новый рельеф поверхности исчезает, повидимому вследствие растворения платины. Привести такую измененную поверхность к нормальному состоянию удается также при помощи длительного прогрева в атмосфере водорода при 900—1000°.

Окисление платины при высоких температурах

В ранее опубликованной работе [1] было показано, что количество кислорода, обнаруживаемое при катодной поляризации после нагревания

Таблица 1

Окисление 4 час.	Количество обнаруженного кислорода (в кул/см²)
При 100°	$1{,}23\cdot10^{-3}$
» 300°	$2{,}43\cdot10^{-3}$
» 900°	$1{,}49\cdot10^{-3}$

Таблица 2

Окисление при 300°	Количество обнаруженного кислорода (в кул/см²)
4 часа	$2{,}43\cdot10^{-3}$
24 »	$6{,}39\cdot10^{-3}$

гладкой платины до 900° в течение 2 час., соответствует примерно 2 $^1/_2$ монослоям окисла, считая условно, что последний имеет состав PtO. Часть кислорода обнаруживается на поверхности, часть — в глубине металла. При

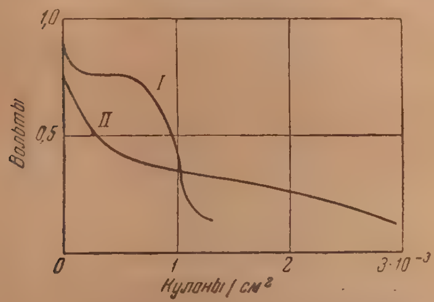


Рис. 7. Катодные кривые заряжения гладкой платины после окисления при 300° в течение: кривая *I* — 4 час., кривая *II* — 24 час.

Таблица 3

Окисление при 900°	Количество обнаруженного кислорода (в кул/см²)
4 часа	$1{,}59\cdot10^{-3}$
24 »	$1{,}65\cdot10^{-3}$

проведении катодной поляризации проникший внутрь кислород постепенно переходит на поверхность, вызывая возвращение потенциала к анодным значениям в случае перерыва поляризации.

Мы исследовали поглощение кислорода платиной при 100, 300 и 900°. После стандартной обработки остатки кислоты, которые могли реагировать с поверхностью металла при высокой температуре, десорбировались промыванием водой в атмосфере водорода. Платина окислялась в кварцевой трубке, охлаждение проводилось в токе тщательно очищенного азота. В табл. 1 приведены суммарные количества электричества, необходимые для того, чтобы довести окисленную при различных температурах

проволоку до потенциала 0,08 V. Во всех случаях измерения катодной кривой заряжения, которое проводилось в 1 N H_2SO_4, после окисления при нагревании мы не снимали сразу всего кислорода, поглощенного металлом, а «подбирали»» повторными поляризациями кислород, выходящий из глубины металла. Таким путем удавалось довести потенциал до постоянного катодного значения.

Как видно из табл. 1, при переходе от 100 к 300° количество обнаруженного кислорода возрастает, при дальнейшем же повышении температуры оно падает.

В табл. 2 приведены результаты двух опытов окисления при 300°.

Увеличение продолжительности окисления приводит в этом случае к значительному увеличению количества кислорода на поверхности (рис. 7). Кривая *I* относится к 4 час., а кривая *II* к 24 час. опыта.

В табл. 3 приведены результаты окисления при 900°.

При длительном окислении количество кислорода в этом случае не возрастает, происходит лишь упрочнение связи кислорода с металлом, которое было отмечено ранее. Форма катодной кривой при этом меняется и четко выраженная кислородная задержка на ней исчезает.

Тот факт, что при 900° длительное окисление не дает увеличения количества кислорода на поверхности, может быть объяснен прочным связыванием кислорода, проникающего при этой температуре в более глубокие слои, которое делает невозможным последующий выход его на поверхность и обнаружение при снятии катодной кривой заряжения. Возможно также, что при 900° более толстые слои окислов платины неустойчивы.

Окисление гладкой платины на воздухе при комнатной температуре

Во избежание отравления платины загрязнениями лабораторного воздуха окисление производилось в запаянной трубке, наполненной воздухом, очищенным пропусканием через ловушку с жидким воздухом. Окисление производилось после стандартной подготовки поверхности и восстановления ее катодной поляризацией до потенциала 0,08 V. На рис. 8 изображена катодная кривая заряжения, снятая в серной кислоте после окисления платины в течение 140 час. при комнатной температуре (кривая *I*). Количество кислорода, обнаруженное при снятии этой кривой на поверхности платины, соответствовало $2{,}13 \cdot 10^{-3}$ кул/см². После того как потенциал был доведен до 0,08 V и катодная поляризация прекращалась, наблюдалось возвращение потенциала в анодную сторону. Такое смещение потенциала повторялось и после многократных катодных поляризаций. Кривая *II* рис. 8 является кривой заряжения, полученной при одной из таких повторных поляризаций. Если между последовательными катодными поляризациями проходит несколько часов, то начальный потенциал возвращается к 0,7 V. После окисления при комнатной температуре не удается достигнуть устойчивого значения катодного потенциала даже при многократных поляризациях, как это удавалось после окисления при высокой температуре, несмотря на то, что общее количество снятого кислорода соответствовало $4{,}2 \cdot 10^{-3}$ кул/см². Форма повторных катодных кривых отличается от формы первой кривой, полученной после окисления на воздухе, отсутствием ясно выраженной кислородной задержки.

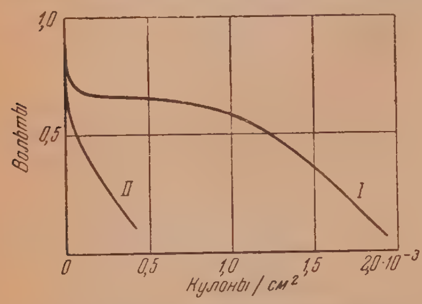


Рис. 8. Кривая *I* — катодная кривая заряжения гладкой платины после окисления в течение 140 час. при 20°; *II* — одна из повторных кривых, наблюденных после возвращения потенциала в анодную сторону

Проникновение кислорода в глубь металла обнаруживается также, если непосредственно после травления в царской водке и отмывания от кислоты платину перенести в измерительную ячейку и поляризовать катодно. В этом случае длина катодной кривой была больше нормальной, что указывало на разрыхление платины при травлении; кроме того, наблюдалось повторное смещение потенциала в анодную сторону. Если такой образец прокалить на воздухе 10 сек., то кривая заряжения приобретает вид, обычный для кривой заряжения платины, подвергнутой кратковременному окислению при 900°.

Поскольку после прокаливания при высоких температурах многократным (а при кратковременном прокаливании даже однократным) проведением поляризации удается довести потенциал до постоянного катодного значения, естественно предположить, что при высокой температуре кислород связывается внутри металла более прочно и не выходит на поверхность при последующей катодной поляризации.

Для того чтобы замедлить окисление при комнатной температуре, мы окисляли предварительно стандартно обработанную и восстановленную током платину под водой в присутствии воздуха. Катодные кривые заряжения окисленной таким образом платины лишены характерной кислородной задержки; повторное возвращение к анодным потенциалам наблюдалось и в этом случае. Нам не удавалось в этом случае довести платину повторными длительными поляризациями до постоянного катодного значения потенциала даже после пропускания количеств электричества порядка 0,1 кулона.

Окисление гладкой и платинированной платины

Сравнение результатов по окислению гладкой и платинированной платины при комнатной температуре на воздухе приводит к выводу, что в то время как при окислении платинированной платины количество поглощенного кислорода меньше, чем это соответствует образованию монослоя окисла, на гладкой платине образуется несколько молекулярных слоев при одновременном постепенном проникновении кислорода в глубь металла.

Представлялось интересным изучить переход от гладкой к платинированной платине на слабо платинированных образцах, покрытых тонким слоем высокодисперсной черни, и определить способность поглощения кислорода такими поверхностями*. Для того чтобы привести количества кислорода, найденные в этом случае из катодных кривых заряжения, к одинаковой величине поверхности, они сопоставлялись с соответствующими количествами водорода. Результаты этих опытов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Вес осадка на см² видимой поверхности электрода	Отношение количества кислорода на поверхности платины к количеству водорода (в эквивалентах)
$6\cdot10^{-2}$	0,1
$1\cdot10^{-3}$	0,23
$2,5\cdot10^{-4}$	0,26
$9\cdot10^{-5}$	0,47
$4,2\cdot10^{-5}$	0,5
$2\cdot10^{-5}$	0,5
$6,2\cdot10^{-6}$	0,55
Гладкая платина	0,55

Катодные кривые заряжения снимались после окисления на воздухе в течение 30 сек. Осаждение платиновой черни производилось при плотности тока $2,9\cdot10^{-3}$ А/см²; количество осадка определялось взвешиванием на микровесах, а при самых слабых платинировках — по продолжительности процесса ее осаждения.

Как видно из табл. 4, при уменьшении количества платиновой черни на поверхности платины наблюдается непрерывный переход от платинированной платины к гладкой в отношении способности поглощать кислород.

* Из дипломной работы студентки МГУ им. М. В. Ломоносова А. З. Валиулиной

Мы провели также опыты для выяснения возможности получения на поверхности платинированной платины количеств окислов, сравнимых с теми, которые получаются на гладкой платине при сильной анодной поляризации. С этой целью платинированный электрод с видимой поверхностью в 30 см², на котором было высажено около 2 г платины, поляризовался током в 3 А в течение 12 час. при интенсивном охлаждении. После прекращения поляризации потенциал электрода сохранял значение 1,3 V в течение нескольких часов.

Если считать, что истинная поверхность электрода превышала видимую в 10^3 раз, то истинная плотность тока в этом опыте равнялась 10^{-5} А/см². Однако в то время как при поляризации гладкой платины током плотностью 10^{-5} А/см² в течение 4 час. возникают относительно толстые слои окислов (как это следует из кривой *II* рис. 1), количество окислов на поверхности платинированной платины остается в пределах монослоя. Таким образом различие между гладкой и платинированной платиной сохраняется и при сильных анодных поляризациях.

Проникновение водорода в платину

Как следует из вышеизложенного, поведение гладкой платины при катодной поляризации после окисления определяется присутствием наряду с кислородом, находящимся на поверхности электрода, также кислорода, проникшего в глубь металла. При определенных условиях можно констатировать также аналогичное проникновение водорода в платину. Если подвергнуть платину катодной поляризации током 10^{-1} А/см² в течение 2 час. и затем перебросить ее в ячейку для измерений, приведя в соприкосновение с воздухом, то начальный потенциал платины оказывается кислородным. Однако если оставить после этого электрод в ячейке без поляризации, то потенциал сместится во времени в катодную сторону и почти достигнет значения обратимого водородного (рис. 9); такое значение потенциала сохранялось в течение суток.

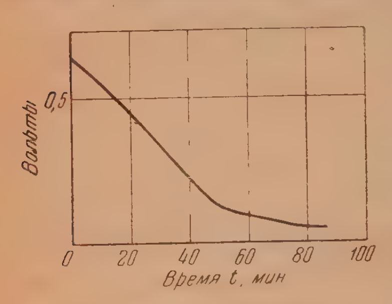


Рис. 9. Изменение потенциала гладкой платины во времени в N H_2SO_4, после того как она была подвергнута катодной поляризации током 10^{-1} А/см² в течение 2 час. и находилась в соприкосновении с воздухом

Наблюдение за изменением потенциала во времени позволяет также обнаружить одновременное присутствие водорода и кислорода в образце металла. Так, если прокалить платину в водороде 2 час. при 900° и сбросить потом в ячейку, не приводя в соприкосновение с воздухом, то начальный потенциал оказывается водородным. Если поляризовать такой электрод анодно до значения 0,76 V и оставить в ячейке, то в течение 40 мин. потенциал возвращается к 0,2 V. После 24 час. наблюдается дальнейший слабый сдвиг потенциала в катодную сторону. Однако после следующих 24 час. потенциал сдвигается в анодную сторону и доходит до 0,77 V. Таким образом, после прокаливания в водороде в течение 2 час. внутри металла остается кислород, который постепенно выходит на поверхность металла.

В заключение считаю приятным долгом выразить свою благодарность академику А. Н. Фрумкину и Б. В. Эршлеру за ряд ценных указаний и обсуждение результатов.

Выводы

1. При анодном окислении гладкой платины в растворах серной и хлорной кислот токами плотностью до 10^{-2} А/см² происходит образование

слоев окислов, по своей толщине в несколько раз превышающих мономолекулярные. В этом отношении наблюдается резкое различие между поведением гладкой и платинированной платины, на поверхности которой количество связанного кислорода не превышает количества, необходимого для образования монослоя.

2. Катодное восстановление окисной пленки происходит в основном в интервале потенциалов 0,7—0,8 V. После окисления более сильными токами (плотностью 10^{-1} A/см^2) характер катодной кривой заряжения изменяется; на ней появляется хорошо выраженная задержка при 0,39 V, которая указывает на образование более прочных окислов. Характер электрохимического процесса при этом потенциале указывает на поверхностный фазовый переход.

3. При соприкосновении с растворами щелочи окисные пленки на поверхности платины частично разрушаются.

4. Присутствие иона хлора в растворе во время анодной поляризации сильно снижает количество кислорода, связанного с поверхностью платины.

5. После анодной поляризации платины токами большой плотности и восстановления последней, помимо обычного разрыхления поверхности, наблюдается качественное изменение ее рельефа. Последнее приводит к облегчению новой посадки кислорода на восстановленной поверхности при слабой анодной поляризации. Измененная структура устойчиво сохраняется при изменениях состава электролита, но разрушается при сильной анодной поляризации в соляной кислоте.

6. При длительном (в течение 140 час.) окислении гладкой поверхности платины кислородом при комнатной температуре наблюдается, в отличие от случая окисления платинированной платины, связывание кислорода в количествах, значительно превышающих количества, необходимые для образования монослоя окисла.

7. Окисление при повышенных температурах также приводит к образованию полимолекулярных слоев окислов. При последующей катодной поляризации наибольшее количество кислорода обнаруживается на поверхности после окисления при 300°.

8. При снятии катодных кривых заряжения гладкой платины, в особенности после длительного окисления на воздухе и в меньшей мере после анодной поляризации, наряду с кислородом, связанным на поверхности, обнаруживается кислород, проникший внутрь металла и постепенно возвращающийся на поверхность. Явление это особенно сильно выражено после длительного окисления в соприкосновении с воздухом при комнатной температуре. Эти явления не наблюдаются в случае платинированной платины.

9. При слабой платинировке гладкой платины можно получить электроды, которые по своей способности поглощать кислород являются промежуточными между гладкой и обычной платинированной платиной.

10. Наряду с проникновением кислорода после сильной катодной поляризации обнаруживается и проникновение водорода в глубь металла.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
1.XI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Эршлер, Г. А. Деборин, А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, сер. химич., 5, 1065, 1937.
2. Г. А. Деборин и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 708, 1940.
3. В. И. Нестерова и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим. 26, 1178, 1952.
4. В. И. Гинзбург и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 24, 366, 1950.
5. Müller u. Schneller, Z. anorg. Chem., 48, 112, 1906.
6. Б. В. Эршлер, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, 2, 52, 1943.
7. А. Д. Обручева и И. А. Рубинштейн, ДАН, 64, 403, 1948.
8. A. Hickling a. W. Wilson, Nature, 164, 673, 1949.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ТРОЙНОЙ СМЕСИ С ОДНОЙ ПАРОЙ ЧАСТИЧНО СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

СИСТЕМА ВОДА — БЕНЗОЛ — ГЕКСАМЕТИЛЕНИМИН

*Е. Н. Зильберман**

Изучая гомогенизацию водно-бензольной смеси гексаметилениминoм, мы столкнулись с затруднениями при определении критической точки, т. е. того состояния, когда оба слоя становятся идентичными. Система вода — бензол — гексаметиленимин характерна тем, что в ней резко выражена область ретроградного расслоения. В таких системах критическая точка лежит значительно ниже вершины кривой (рис. 1). С этим связан сравнительно плоский характер кривой равновесия в области, близкой к критической точке, и, как будет показано ниже, ограниченная применимость многих способов определения этой точки.

Непосредственное экспериментальное определение состава, соответствующего критической точке тройной смеси, как и критической температуры двойной смеси, редко удается. Поэтому пользуются графическими способами нахождения критической точки. Перечислим основные из них.

Очень распространено определение этой точки путем экстраполяции кривой, проходящей через середины коннод, до ее пересечения с бинодалью (при изображении равновесия на треугольнике Гиббса). Этот способ имеет свое начало в правиле прямолинейного диаметра В. Ф. Алексеева [1], согласно которому в бинарной системе частично смешивающихся жидкостей уравнение линии, проходящей через середины изотермических прямых, очень близко подходит к уравнению прямой и пересекается с кривой растворимости в точке, соответствующей критической температуре. Данный способ очень удобен для нахождения критической точки тройной системы, когда в области, близкой к этой точке, бинодаль достаточно выпукла.

Большинство тройных систем с одной парой частично смешивающихся жидкостей, в которых конноды не параллельны стороне треугольника, подчиняются правилу Д. Н. Тарасенкова, заключающемуся в том, что в этих системах конноды пересекаются в одной точке. При этом касательная, проведенная из точки пересечения к бинодальной кривой, даст критическую точку [2]. Данный способ неприменим, когда конноды в одной точке не пересекаются, и его применение ограничено, когда участок кривой, на котором ожидается критическая точка, обладает малой выпуклостью.

Весьма удобен также графический способ, предложенный Трейбалом и др. [3].Соотношения растворимости ими изображаются в прямоугольной системе координат. Здесь, как и в перечисленных выше способах, критическая точка определяется путем экстраполяции.

Естественно, что установление искомой величины при помощи интерполяции дает более точные результаты. Этим преимуществом обладает метод, описанный в справочнике физических, химических и технологических величин [4]. Согласно этому методу в треугольной системе координат строится бинодаль. На этой же продолженной вниз диаграмме наносится

* При участии А. И. Елизаровой.

соответствующим образом построенная сопряженная кривая. Пересечение обеих кривых дает критическую точку. Несмотря на преимущества этого способа, он оказался недостаточно удобным в случае системы вода — бензол — гексаметиленимин, имеющей низко расположенную критическую точку. Из рис. 1 видно, что интерполяция в области критической точки, лежащей в непосредственной близости к стороне треугольника, затруднительна.

Нами применен способ установления критической точки, использующий элементы указанных выше способов и заключающийся в интерполяции в прямоугольной системе координат.

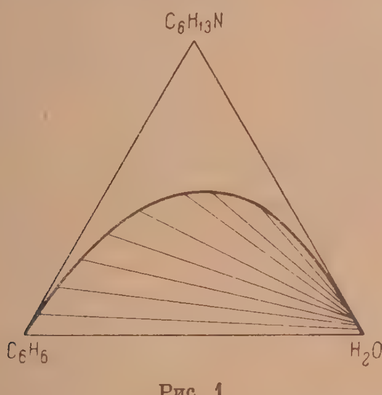


Рис. 1

Для опытов был взят гексаметиленимин, имевший следующие константы: т. кип. 138° С; $d_4^{20} = 0,8775$.

В литературе [5] имеются следующие константы гексаметиленимина: т. кип. 138° С, $d_4^{20} = 0,8643$.

Анализ на азот (по эквиваленту нейтрализации)

$$C_6H_{13}N \begin{cases} \text{Найдено \%: N 14,10; 14,13} \\ \text{Вычислено \%: N 14,13} \end{cases}$$

Гидрохлорид гексаметиленимина плавился при 222° С. Использованный в экспериментальной части бензол являлся химически чистым реактивом с константами, полностью соответствующими приведенным в литературе.

Для построения бинодали мы пользовались методом «титрования», подробно описанным многими авторами. Смесь из двух компонентов «титровалась» третьим компонентом до появления или исчезновения мути. В большинстве случаев к гомогенной смеси двух веществ добавлялось третье вещество до появления второй фазы. При этом наблюдался более отчетливый переход, чем при «титровании» до исчезновения мути. Состав синтетически полученной смеси контролировался при помощи ацидиметрического титрования в присутствии метилоранжа как индикатора. Прибор, в котором проводились опыты, аналогичен описанному Т. К. Скрипач и М. И. Темкиным [6]. Все опыты проведены при 20° ± 0,05° С.

Полученные соотношения были нанесены в виде точек на треугольной диаграмме (рис. 1). На основании 21 опыта построена бинодаль.

Для определения положения коннод вода, бензол и гексаметиленимин, взятые в отношениях, обеспечивающих гетерогенность смеси, перемешивались при помощи механической мешалки. После остановки мешалки смеси расслаивались. Когда слои становились совершенно прозрачными, из каждого слоя отбирались две пробы. Титрованием соляной кислотой определялось содержание гексаметиленимина в сопряженных растворах (табл. 1). Проведено несколько параллельных опытов, давших сходящиеся результаты. Путем соединения точек бинодали, соответствующих найденным значениям концентрации гексаметиленимина, получены конноды.

В области, близкой к критической точке, их изображение на треугольной диаграмме уже затруднительно. На этой диаграмме также неудобно определение путем графической интерполяции содержания нетитруемых компонентов в сопряженных растворах.

Таблица 1

Состав сопряженных растворов в весовых процентах

Верхний слой			Нижний слой		
Гексаметиленимин	Вода	Бензол	Гексаметиленимин	Вода	Бензол
6,9	0,4	92,7	1,5	98,4	0,1
8,3	0,6	91,1	1,8	98,1	0,1
16,1	1,1	82,8	3,1	96,7	0,2
25,7	3,3	71,0	4,4	95,3	0,3
30,0	4,5	65,5	4,7	95,0	0,3
34,1	6,2	59,7	5,1	94,6	0,3
39,4	9,8	50,8	5,4	94,3	0,3
41,9	11,7	46,4	5,5	94,2	0,3
44,4	14,6	41,0	5,7	94,0	0,3
48,4	22,0	29,6	6,1	93,6	0,3
49,6	27,4	23,0	6,3	93,4	0,3
46,8	39,0	14,2	7,2	92,4	0,4
40,8	51,4	7,8	8,8	90,7	0,5
37,8	56,1	6,1	10,0	89,4	0,6
34,7	60,4	4,9	11,5	87,7	0,8
32,2	63,6	4,2	12,3	86,8	0,9
31,1	65,0	3,9	13,5	85,5	1,0
26,9	70,0	3,1	15,8	82,9	1,3

Изображение состава сопряженных растворов в прямоугольных координатах основано на построении двух кривых: кривой равновесия, изображающей концентрацию гексаметиленимина, как функцию логарифма концентрации бензола в том же слое, и кривой, называемой сопряженной и показывающей концентрацию гексаметиленимина — как функцию логарифма концентрации бензола в сопряженном слое. Пересечение этих кривых дает критическую точку тройной смеси.

Техника построения диаграммы (рис. 2) в нашем случае была такова. На основании опытных данных построена кривая равновесия *abko*. По содержанию гексаметиленимина в каждой паре равновесных растворов находилось положение соответствующих жидких смесей на кривой равновесия. Из обеих полученных точек проводились линии, параллельные осям координат до их взаимного пересечения в точках, относящихся к сопряженной кривой *akdo*. Это построение показано в виде прямых со стрелками на рис. 2. Полученные из диаграммы на рис. 2 значения концентраций бензола и воды приведены в соответствующих графах табл. 1.

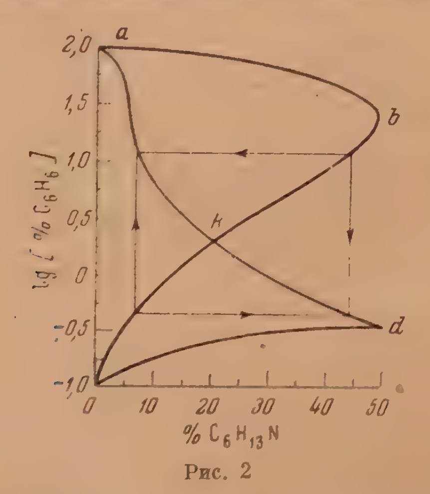


Рис. 2

Пересечение сопряженной кривой с кривой равновесия в точке *k* дает следующий состав критической точки: вода — 77,8%, бензол — 2,1%, гексаметиленимин — 20,1%. Эта точка относится к области, в которой экспериментально была наблюдена критическая опалесценция. Макси-

мальная растворимость имеет место при совершенно ином составе тройной смеси: вода — 27,4%, бензол — 23,0%, гексаметиленимин — 49,6%.

На полученной диаграмме любая линия, пересекающая обе кривые и параллельная одной из осей координат, является коннодой. Это дает возможность легко определять состав сопряженных систем по содержанию одного из компонентов в одном из слоев.

Выводы

1. Изучена растворимость в тройной системе: вода — бензол — гексаметиленимин при 20°С. Система имеет резко выраженную область ретроградного расслоения. Состав, отвечающий точке на вершине кривой равновесия: вода — 27,4%, бензол — 23,0%, гексаметиленимин — 49,6%. Состав критической точки: вода — 77,8%, бензол — 2,1%, гексаметиленимин — 20,1%.

2. Состав критической точки определен графической интерполяцией на диаграмме, построенной в прямоугольной полулогарифмической системе координат.

Поступила
2.XI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Алексеев, Горн. журн., 2, 385, 1885.
2. Д. Н. Тарасенков, Журн. физ. химии, 14, 589, 1940.
3. R. E. Treybal, L. D. Weber, J. F. Dabey, Ind. Eng. Chem., 38, 817, 1946.
4. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. VI, стр. 399, 1931.
5. И. Хейльброн, Словарь органических соединений, т. II, стр. 178, Из-во иност. лит., 1949.
6. Т. К. Скрипач и М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 20, 583, 1946.

ХИМИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ НА ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Ф. Ф. Волькенштейн

Молекула, адсорбированная на поверхности кристалла, может удерживаться на поверхности силами различного типа. Соответственно этому мы имеем дело с различными типами адсорбции.

Если адсорбционные силы имеют электростатическую природу (силы ван-дер-Ваальса, силы электростатической поляризации, силы электрического изображения), то мы говорим о «физической адсорбции». Если силы, ответственные за адсорбцию, химической природы (силы обменного типа), то мы имеем дело с так называемой «химической адсорбцией».

При физической адсорбции действие адсорбента на адсорбат может рассматриваться как слабое возмущение. Задача может решаться в рамках теории возмущений. При химической адсорбции адсорбированная молекула и решетка адсорбента образуют единую квантово-механическую систему и должны рассматриваться как одно целое. В этом случае адсорбция представляет собой химическое соединение молекулы с кристаллом.

Химическая адсорбция, в отличие от физической, характеризуется значительно бо́льшей теплотой адсорбции и значительно меньшим равновесным расстоянием (расстоянием между адсорбированной молекулой и поверхностью кристалла).

Заметим, что «химическая адсорбция» и так называемая «активированная адсорбция» — отнюдь не одно и то же. Часто наблюдаемое смешение этих двух терминов следует считать неправильным. Не всякая «химическая адсорбция» является «активированной адсорбцией». С другой стороны, не всегда «активированная адсорбция» свидетельствует о химической природе адсорбционных сил. Дело в том, что химическая адсорбция может и не требовать энергии активации. Наличие активационного барьера не является необходимым признаком химической адсорбции. В то же время наличие такого барьера может иметь место и при физической адсорбции.

Простейший случай химической адсорбции — адсорбция одновалентного атома A на ионном кристалле типа MR (M — символ металла, R — символ металлоида), построенном из ионов M^+ и R^-. Этот случай уже рассматривался нами ранее [1 и 2], и именно этот случай рассматривается также в настоящей статье.

В предыдущих работах задача решалась в рамках одноэлектронного приближения. Было показано, что связь адсорбированного атома A с решеткой адсорбента осуществляется за счет валентного электрона атома A. Этот электрон оказывается в некоторой степени затянутым с атома A на решетку. Мы получаем связь одноэлектронного типа, подобную связи, осуществляющейся в молекуле H_2^+.

Чем больше степень затягивания, тем прочнее связь, т. е. тем больше теплота адсорбции. В свою очередь, степень затягивания оказывается зависящей от параметров, характеризующих природу адсорбента и природу атома A. В частности, степень затягивания тем меньше, чем больше разность

$$\Delta I = I_A - I_M,$$

где I_A и I_M — ионизационные потенциалы атомов A и M соответственно.

При достаточно большом ΔI степень затягивания и вместе с тем теплота адсорбции достаточно малы, т. е. связь атома А с кристаллом оказывается достаточно слабой. При этом адсорбция (обусловленная такой одноэлектронной связью за счет валентного электрона атома А) практически уже не имеет места.

Именно этот случай является предметом рассмотрения в настоящей статье. В этом случае адсорбция может быть осуществлена, как будет показано, только при вовлечении в игру свободного электрона самой решетки (электрона проводимости). Задача рассматривается как двухэлектронная (валентный электрон атома А + свободный электрон адсорбента)

Можно показать (см. дальше), что адсорбируемый атом А, приближаясь к решетке, создает локальный уровень (уровень прилипания) для свободного электрона. Если свободный электрон локализуется на этом уровне, то образуется достаточно прочная двухэлектронная связь атома А с кристаллом, подобная двухэлектронной связи, осуществляющейся в молекуле H_2. Свободный электрон решетки при этом выпадает из зоны проводимости, оказывается локализованным около адсорбированного атома А и удерживает этот атом на поверхности за счет обменных сил, возникающих при этом между атомом А и решеткой.

Постановка задачи

Для проведения расчета необходимо исходить из какой-либо конкретной кристаллической модели адсорбента. Ионные кристаллы, употребляемые в качестве адсорбентов, имеют самые разнообразные кристаллографические структуры. Мы вправе выбрать такую кристаллографическую структуру, которая наиболее удобна для расчета.

Будем считать, что элементарной кристаллографической ячейкой адсорбента является пространственно-центрированный параллелепипед с ребрами d_1, d_2, d_3 (где $d_1 > d_3$, $d_2 > d_3$), как это изображено на рис. 1. Пусть плоскость $x = 0$ служит адсорбирующей поверхностью. Полупространство $x > 0$ занято кристаллом адсорбента, а полупространство $x < 0$ представляет собой газовую фазу (рис. 1.). При таком выборе координатных осей координаты ядер будут

Рис. 1

$$\text{ионы } M^+: \quad X_M = d_1 g_1, \quad Y_M = d_2 g_2, \quad Z_M = d_3 g_3,$$

$$\text{ионы } R^-: \quad X_R = d_1\left(g_1 + \frac{1}{2}\right), \quad Y_R = d_2\left(g_2 + \frac{1}{2}\right), \quad Z_R = d_3\left(g_3 + \frac{1}{2}\right),$$

$$\text{атом } A: \quad X_A = -r, \quad Y_A = 0, \quad Z_A = 0,$$

где g_1, g_2, g_3 — целые числа:

$$g_1 = 0, 1, 2, 3 \ldots,$$
$$g_2, g_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots, \qquad (1)$$

которые можно трактовать как составляющие некоторого вектора $\mathbf{g}$, выражающего собой номер кристаллической ячейки.

Уравнение Шредингера имеет вид:

$$H\psi = E\psi, \quad \text{где} \quad H = -\frac{h}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) + V(x_1) + V(x_2) + V_{12}(x_1 x_2) \qquad (2)$$

Здесь x_i — тройка пространственных координат для i-го электрона ($i = 1, 2$); $V(x_i)$ — потенциал i-го электрона в поле всех ионов системы (включая ион A^+); $V_{12}(x_1, x_2)$ — потенциал взаимодействия обоих электронов.

Пространственную часть волновой функции будем искать в следующем виде:

$$\psi(x_1 x_2) = \sum_g a_g \{\varphi_g(x_1)\varphi_A(x_2) \mp \varphi_A(x_1)\varphi_g(x_2)\}, \qquad (3)$$

где φ_g и φ_A — атомные волновые функции (мы будем считать их s-функциями), удовлетворяющие следующим уравнениям Шредингера:

$$\begin{cases} H_g\varphi_g = E_M\varphi_g, & \text{где} \quad H_g = -\frac{h^2}{2m}\Delta + V_g(x), \\ H_A\varphi_A = E_A\varphi_A, & \text{где} \quad H_A = -\frac{h^2}{2m}\Delta + V_A(x). \end{cases} \qquad (4)$$

Здесь $V_g(x)$ — потенциал электрона в поле g-го металлического иона решетки M^+; $V_A(x)$ — потенциал электрона в поле иона A^+. Суммирование в (3) охватывает все значения g [см. (1)]; верхний знак в (3) (и в дальнейших формулах) соответствует параллельной ориентировке спинов обоих электронов (антисимметричная волновая функция), нижний знак — антипараллельной ориентировке спинов (симметричная волновая функция).

Задача сводится к нахождению коэффициентов a_g в разложении (3). Это — вариационная задача. Коэффициенты a_g определяются из системы уравнений:

$$\frac{\partial}{\partial a_g}\int \bar{\psi}(H - E)\psi\, dx_1 dx_2 = 0. \qquad (5)$$

Условие совместности этих уравнений дает нам собственные значения E.

Припишем атому A номер $g = (-1, 0, 0)$ и примем следующие обозначения:

$$\begin{cases} S_{gg'} = \int \bar{\varphi}_g \varphi_{g'} dx, \\ P_{gg'} = \int \bar{\varphi}_g (V - V_{g'})\varphi_{g'} dx, \\ Q_{gg'} = \int \bar{\varphi}_g(x_1)\bar{\varphi}_A(x_2) V_{12}\varphi_{g'}(x_1)\varphi_A(x_2)\, dx_1 dx_2, \\ R_{gg'} = \int \bar{\varphi}_g(x_1)\bar{\varphi}_A(x_2) V_{12}\varphi_{g'}(x_2)\varphi_A(x_1)\, d\ x_1 dx2'. \end{cases} \qquad (5)$$

На основании (2), (4) и (6) система (5) может быть переписана так:

$$\sum_{g'} a_g \{[(E_M + E_A - E) S_{gg'} + P_{gg'} + P_{AA} + S_{gg'} + Q_{gg'}] \pm$$
$$\pm [(E_M + E_A - E) S_{gA} S_{Ag'} + P_{gA} S_{Ag'} + P_{Ag'} S_{gA} + R_{gg'}]\} = 0, \qquad (7)$$

Здесь g' и g принимают все значения (1).

Примем теперь следующие аппроксимации: будем считать, что

а) возмущающее действие чужеродного атома A чувствует на себе лишь ближайший к нему атом решетки;

б) возмущение, обусловленное обрывом решетки, чувствует на себе лишь первый (поверхностный) слой атомов;

в) волновые функции φ_g двух соседних атомов решетки достаточно слабо перекрываются.

Принятые аппроксимации позволяют положить:

$$
\left\{
\begin{aligned}
S_{gg'} &= \begin{cases} = 1 & \text{при } g' = g, \\ = S & \text{при } g' = (-1, 0, 0),\ g = (0, 0, 0), \text{ или } g' = (0, 0, 0),\ g = (1, 0, 0), \\ = 0 & \text{во всех остальных случаях;} \end{cases} \\
P_{gg'} &= \begin{cases} = \alpha_A & \text{при } g' = g = (-1, 0, 0), \\ = \alpha_M & \text{при } g' = g = (0, 0, 0), \\ = \alpha' & \text{при } g' = g = (0, g_2, g_3) \neq (0, 0, 0), \\ = \alpha & \text{при } g' = g \neq (0, g_2, g_3), \\ = \beta_A & \text{при } g' = (0, 0, 0),\ g = (-1, 0, 0), \\ = \beta_M & \text{при } g' = (-1, 0, 0),\ g = (0, 0, 0), \\ = \beta' & \text{при } g' = (0, g_2, g_3 \pm 1),\ g = (0, g_2, g_3), \\ = \beta & \text{при } g' = (g_1, g_2, g_3 \pm 1),\ g = (g_1, g_2, g_3) \neq (0, g_2, g_3), \\ = 0 & \text{во всех остальных случаях;} \end{cases} \\
Q_{gg'} & \begin{cases} = \eta_0 & \text{при } g' = g = (0, 0, 0), \\ = 0 & \text{в остальных случаях;} \end{cases} \\
R_{gg'} &= \begin{cases} = \zeta_0 & \text{при } g' = g = (0, 0, 0) \\ = 0 & \text{в остальных случаях.} \end{cases}
\end{aligned}
\right. \tag{8}
$$

Принимая сокращенные обозначения

$$
\begin{aligned}
\eta &= \alpha_A + \alpha_M + \eta_0, \\
\zeta &= (\beta_A + \beta_M) S + \zeta_0, \\
\varepsilon &= (E_A + E_M) + (\alpha_A + \alpha), \\
\varepsilon' &= (E_A + E_M) + (\alpha_A + \alpha'), \\
\varepsilon'' &= (E_A + E_M) + (\eta \pm \zeta)
\end{aligned} \tag{9}
$$

(где η и ζ — кулоновский и обменный интегралы, соответственно) и полагая $S^2 \ll 1$, мы можем систему уравнений (7) перписать так:

$$
\begin{cases}
a_{g_1 g_2 g_3}(\varepsilon - E) + (a_{g_1 g_2 g_3 - 1} + a_{g_1 g_2 g_3 + 1}) \beta = 0 & \text{для } g \neq (0, g_2 g_3), \\
a_{0 g_2 g_3}(\varepsilon' - E) + (a_{0 g_2 g_3 - 1} + a_{0 g_2 g_3 + 1}) \beta' = 0 & \text{для } g = (0, g_2, g_3) \neq (0, 0, 0) \\
a_{000}(\varepsilon'' - E) + (a_{0,0,-1} + a_{0,0,+1}) \beta' = 0 & \text{для } g = (0, 0, 0).
\end{cases} \tag{10}
$$

Задача сводится к решению этих уравнений.

Электронные уровни системы

Решение уравнений (10) будем искать в следующем виде:

$$
a_g = \begin{cases}
A'_{g_1 g_2} e^{i\lambda g_3} + A''_{g_1 g_2} e^{-i\lambda g_3} & \text{при } g = (g_1, g_2, g_3) \neq (0, g_2, g_3), \\
B'_{g_2} e^{i\lambda g_3} + B''_{g_2} e^{-i\lambda g_3} & \text{при } g = (0, g_2, g_3) \neq (0, 0, g_3), \\
C' e^{i\lambda |g_3|} + C'' e^{-i\lambda |g_3|} & \text{при } g = (0, 0, g_3) \neq (0, 0, 0), \\
D & \text{при } g = (0, 0, 0),
\end{cases} \tag{11}
$$

где λ — произвольный, вообще говоря, комплексный параметр:

$$\lambda = \lambda' + i\lambda''. \tag{12}$$

Подставляя (11) в (10), будем иметь

$$\begin{cases} (A'_{g_1g_3}e^{i\lambda g_3} + A''_{g_1g_3}e^{-i\lambda g_3})(E - \varepsilon - 2\beta\cos\lambda) = 0, \\ (B'_{g_3}e^{i\lambda g_3} + B''_{g_3}e^{-i\lambda g_3})(E - \varepsilon' - 2\beta'\cos\lambda) = 0, \\ (C'e^{i\lambda|g_3|} + C''e^{-i\lambda|g_3|})(E - \varepsilon' - 2\beta'\cos\lambda) = 0, \\ C'e^{i\lambda}(E - \varepsilon' - \beta'e^{i\lambda}) + C''e^{-i\lambda}(E - \varepsilon' - \beta'e^{-i\lambda}) - D\beta' = 0, \\ D(E - \varepsilon'') - (C'e^{i\lambda} + C''e^{-i\lambda})2\beta' = 0. \end{cases} \quad (13)$$

Из этой системы уравнений могут быть определены неизвестные коэффициенты A, B, C, D.

Система (13) имеет решения следующих типов:

$$\left.\begin{array}{ll} 1) & A'_{g_1g_3} \neq 0, \quad A''_{g_1g_2} \neq 0, \quad B'_{g_3} = B''_{g_2} = C' = C'' = D = 0; \\ 2) & B'_{g_3} \neq 0, \quad B''_{g_2} \neq 0, \quad A'_{g_1g_3} = A''_{g_1g_3} = C' = C'' = D = 0; \\ 3) & C' \neq 0, \quad C'' \neq 0, \quad D \neq 0 \quad A'_{g_1g_3} = A''_{g_1g_3} = B'_{g_3} = B''_{g_3} = 0; \\ 4) & C' \neq 0, \quad D \neq 0, \quad A'_{g_1g_3} = A''_{g_1g_3} = B'_{g_3} = B''_{g_3} = C'' = 0. \end{array}\right\} \quad (14)$$

Рассмотрим каждый из этих четырех случаев.

1) В этом случае уравнения (13) дают

$$E = \varepsilon + 2\beta\cos\lambda, \quad (15)$$

причем коэффициенты $A'_{g_1g_3}$ и $A''_{g_1g_3}$ остаются произвольными. Решения этого типа соответствуют электрону, находящемуся в зоне проводимости внутри кристалла.

2) В этом случае уравнения (13) дают

$$E = \varepsilon' + 2\beta'\cos\lambda. \quad (16)$$

Коэффициенты B'_{g_3} и B''_{g_3} остаются произвольными. Этот случай соответствует электрону, находящемуся в поверхностной зоне проводимости.

3) В этом случае уравнения (13) дают

$$\begin{cases} E = \varepsilon' + 2\beta'\cos\lambda, & (16) \\ C' + C'' = D, & (17\text{а}) \\ (C'e^{i\lambda} + C''e^{-i\lambda})2\beta' = D(\varepsilon' - \varepsilon'' + 2\beta'\cos\lambda) & (17\text{б}) \end{cases}$$

Принимая обозначения:

$$C = 2\sqrt{C'C''}, \quad e^{i\varphi} = \sqrt{\frac{C'}{C''}}, \quad \gamma = \frac{\varepsilon'' - \varepsilon'}{2\beta'}, \quad (18)$$

уравнения (17а, б) можно переписать так:

$$C\cos\varphi = D,$$
$$C\cos(\lambda + \varphi) = D(\cos\lambda - \gamma); \quad (17')$$

откуда

$$\cos\varphi = \frac{\sin\lambda}{\sqrt{1 + \gamma^2}}. \quad (19)$$

В этом случае мы имеем, согласно (11) и (18):

$$a_g = \begin{cases} C\cos(\lambda|g_3| + \varphi & (\text{при} \quad \mathbf{g} = (0, 0, g_3), \\ 0 & \text{в остальных случаях}, \end{cases} \quad (20)$$

где фаза φ имеет вид (19), а коэффициент C определяется из условия нормировки.

Этот случай, как и предыдущий, соответствует электрону, находящемуся в поверхностной зоне проводимости.

4) В этом случае уравнения (13) дают

$$\begin{cases} E = \varepsilon' + 2\beta' \cos\lambda, \\ C' = D, \\ \sin\lambda = i\gamma. \end{cases} \tag{21}$$

Так как γ заведомо вещественно, то, согласно (12),

$$\lambda = n\pi + i\lambda'', \tag{22}$$

где n — любое целое число. Для обеспечения конечности волновой функции (11) λ'' должно быть положительным. При этом следует считать

$$\begin{cases} n = \text{четное, если } \gamma > 0, \\ n = \text{нечетное, если } \gamma < 0. \end{cases} \tag{23}$$

Из (21), на основании (22), получаем

$$\begin{cases} E = \varepsilon' + (-1)^n 2\beta' \sqrt{1+\gamma^2}, \\ e^{\lambda''} = (-1)^n \gamma + \sqrt{1+\gamma^2}. \end{cases} \tag{24}$$

В том частном случае, когда

$$\gamma^2 \gg 1, \tag{25}$$

формулы (24), на основании (23) и (18), принимают вид:

$$E = \varepsilon'', \qquad e^{\lambda''} = (-1)^n 2\gamma, \tag{26}$$

и следовательно, в этом случае, согласно (11) и (21):

$$a_g = \begin{cases} C' (2\gamma)^{-|g_3|} & \text{при} \quad g = (0, 0, g_3), \\ 0 & \text{в остальных случаях} \end{cases} \tag{27}$$

Заметим, что здесь ε'' (а следовательно, и γ) имеет два значения, соответственно двум возможным ориентировкам спина [см. (9) и (18)]:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon'' = \varepsilon_p = (E_A + E_M) + (\eta - \zeta) \\ \gamma = \gamma_p = \frac{1}{2\beta'}(\varepsilon_p - \varepsilon') \end{aligned}\right\} \text{параллельные спины}$$

или (28)

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon'' = \varepsilon_a = (E_A + E_M) + (\eta + \zeta) \\ \gamma = \gamma_a = \frac{1}{2\beta'}(\varepsilon_a - \varepsilon') \end{aligned}\right\} \text{антипараллельные спины}$$

Мы получаем, таким образом, два локальных уровня (26) с волновыми функциями (27), затухающими по мере увеличения (g_3) и притом тем быстрее, чем сильнее неравенство (25). Посмотрим теперь, как располагаются эти локальные уровни в энергетическом спектре [относительно поверхно-

стной зоны (16)]. Предположим, что $\zeta<0$. Тогда [см. (28)] $\varepsilon_p>\varepsilon_a$. При этом возможны следующие три случая, изображенные на рис. 2:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{а) } \varepsilon'>\varepsilon_p>\varepsilon_a \text{ или } \alpha'+\alpha_A>\eta-\zeta>\eta+\zeta & \text{(рис. 2, а)},\\ \text{б) } \varepsilon_p>\varepsilon'>\varepsilon_a \text{ или } \eta-\zeta>\alpha'+\alpha_A>\eta+\zeta & \text{(рис. 2, б)},\\ \text{в) } \varepsilon_p>\varepsilon_a>\varepsilon' \text{ или } \eta-\zeta>\eta+\zeta>\alpha'+\alpha_A & \text{(рис. 2, в)}. \end{array}\right\} \quad (29)$$

Условие (25) означает, что локальные уровни $E=\varepsilon_p$ и $E=\varepsilon_a$ предполагаются расположенными достаточно далеко от зоны, так что расстояние между локальным уровнем и зоной велико по сравнению с шириной зоны.

Мы видим, что чужеродный атом А, будучи приближен к поверхности кристалла, создает локальные уровни для электрона решетки. Эти уровни (один из них или оба) могут оказаться расположенными под поверхностной зоной проводимости [случаи (29, б) и (29, а)]. В этом случае атом А выступает в роли «ловушки» для электрона проводимости. Свободный электрон выпадает на зоны проводимости и локализуется на поверхности кристалла в окрестностях атома А.

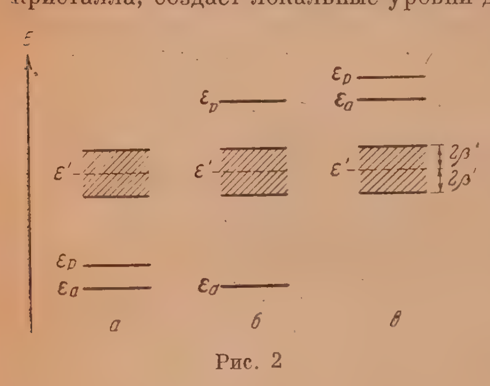


Рис. 2

Расстояние между локальным уровнем и поверхностной зоной проводимости зависит от r, т. е. от того, насколько приближен к поверхности кристалла чужеродный атом А. По мере увеличения r, т. е. по мере отдаления атома А от поверхности кристалла, локальные уровни ε_p и ε_a подтягиваются к зоне, соответствующие им волновые функции (27) делаются все более и более размазанными (локализация ослабляется), и в пределе, при $r\to\infty$, локальные уровни оказываются втянутыми в зону. Действительно, при $r\to\infty$ мы имеем

$$\alpha_A\to 0,\ \alpha_M\to\alpha',\ \beta_A\to 0,\ \beta_M\to 0,\ \eta_0\to 0,\ \zeta_0\to 0 \quad (30)$$

и, следовательно [см. (9) и (18)],

$$\eta\to\alpha',\ \zeta\to 0,\ \gamma\to 0, \quad (31)$$

так что, согласно (24):

$$E=\varepsilon'+(-1)^n 2\beta'.$$

Уровень, расположенный над зоной, сливается с верхней границей зоны, а уровень, расположенный под зоной, сливается с ее нижней границей.

Механизм адсорбции

Наша система состоит из кристаллической решетки, построенной из ионов M^+ и R^-, иона A^+, расположенного на расстоянии r от поверхности кристалла, и двух электронов, из которых один находится в решетке, а другой — на ионе A^+. Пусть W — полная энергия системы. Мы имеем

$$W(r)=E(r)+V(r)$$

Здесь $E\ (r)$ — энергия обоих электронов в поле всех ионов системы плюс энергия взаимодействия электронов друг с другом. Эта часть энергии была вычислена в предыдущем параграфе. В случае (29, б) (рассмотрением которого мы здесь и ограничимся) мы имеем

$$E = \begin{cases} \varepsilon' + 2\,|\beta'|\,\sqrt{1+\gamma_p^2}, & (33а)\\ \varepsilon' + 2\beta' \cos\lambda, & (33б)\\ \varepsilon' - 2\,|\beta'|\,\sqrt{1+\gamma_a^2}. & (33в) \end{cases}$$

Уровням (33а) и (33в) (локальные уровни) соответствуют затухающие волновые функции; уровням (33б) (поверхностная зона проводимости) — волновые функции, имеющие периодический характер [см. (20)].

Член $V\ (r)$ в (32) представляет собой энергию взаимодействия иона A^+ с решеткой (т. е. со всеми ионами M^+ и R^-). Вид функции $V\ (r)$ может нас здесь не интересовать. Заметим лишь, что $V\ (r)$ представляет собой всегда монотонно убывающую функцию, причем

$$\begin{aligned} V &= \infty \quad \text{при} \quad r = 0, \\ V &= 0 \quad \text{при} \quad r = \infty. \end{aligned} \qquad (34)$$

Если при всех положительных r мы имеем

$$W(r) - W(\infty) > 0, \qquad (35а)$$

то адсорбция атома A на поверхности нашего кристалла невозможна. Если же существует такая область положительных значений r, для которых

$$W(r) - W(\infty) < 0, \qquad (35б)$$

то адсорбция может иметь место. Заметим, что для одних электронных состояний системы может выполняться условие (35а), а для других — условие (35б). Иначе говоря, адсорбционная способность зависит от того, в каком электронном состоянии находится система. Рассмотрим с этой точки зрения электронные состояния (33а), (33б), и (33в).

Предположим в соответствии с (29, б), что (при не слишком малых r)

$$\eta - \zeta > \alpha' + \alpha_A > \alpha' - U > \eta + \zeta. \qquad (36)$$

Тогда, на основании (32), (33 а, б, в), (30), (31), (34) будем иметь, как легко показать,

$$W(r) - W(\infty) = \begin{cases} \alpha_A^{\circ}(r) + V(r) + 2\,|\beta'|\,\{\sqrt{1+\gamma_p^2(r)} - 1\} > 0, & (37а)\\ \alpha_A(r) + V(r) > 0, & (37б)\\ \alpha_A(r) + V(r) - 2\,|\beta'|\,\{\sqrt{1+\gamma_a^2(r)} - 1\} < 0. & (37в) \end{cases}$$

Таким образом, в состояниях (33а) и (33б) адсорбция не имеет места. Состояние же (33в) приводит к адсорбции. Зависимость W от r для этих трех электронных состояний схематически изображена на рис. 3, соответственно, кривыми *а*, *б*, *в*.

Когда атом A адсорбирован на поверхности кристалла, то такому состоянию системы соответствует точка минимума на кривой *в*. В таком состоянии электрон решетки локализован на поверхности около атома A. Степень локализации тем больше, чем глубже потенциальная яма на кривой *в*. Электрон решетки и атом A связаны при этом обменными силами. Эти обменные силы и являются в данном случае адсорбционными силами,

удерживающими атом А на поверхности и вместе с тем удерживающими электрон решетки около атома А. При этом спины обоих электронов, участвующих в игре (локализованный электрон решетки + валентный электрон атома А), антипараллельны.

Когда атом А отдаляется от поверхности кристалла, мы поднимаемся по кривой *в*, слева направо от точки минимума (рис. 3). При этом обменная связь атома А с решеткой ослабляется, электрон атома А уносится вместе с ним, а электрон, остающийся в решетке, постепенно делокализуется и в пределе при $r=\infty$ оказывается свободным, т. е. поднятым в зону проводимости.

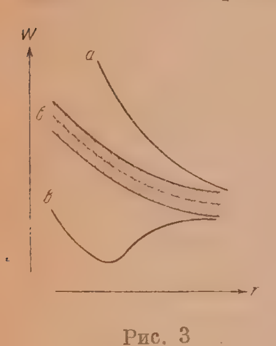


Рис. 3

Если теперь двигаться в обратном направлении (справа налево, на рис. 3), т. е. бесконечно удаленный атом А приближать к поверхности, то мы можем подыматься по кривой *б* или опускаться по кривой *в*. Первый случай (кривая *б*) свидетельствует о том, что при приближении атома А к поверхности электрон решетки остается в зоне проводимости (т. е. остается свободным), не вступая в связь с атомом А. При этом атом А отталкивается от поверхности, и адсорбция оказывается невозможной. Второй же случай (кривая *в*), наоборот, свидетельствует о том, что свободный электрон и атом А связываются обменным взаимодействием, которое упрочняется по мере уменьшения r, приводит к адсорбции атома А и к локализации свободного электрона около атома А, т. е. к его выпадению из зоны проводимости.

Таким образом, можно сказать, что адсорбция атома А происходит на электроне решетки. Свободный электрон кристаллической решетки выступает в роли «адсорбционного центра».

Этот результат может быть сформулирован и так: наличие свободного электрона на поверхности кристалла означает, что один из ионов M^+ поверхностного слоя нейтрализован (превращен в нейтральный атом М). Когда мы говорим, что свободный электрон движется в поверхностной зоне проводимости, то это означает, что нейтральное состояние М блуждает по поверхности кристалла, передаваясь с одного иона M^+ на соседний ион M^+. Когда мы говорим, что адсорбционным центром для атома А служит свободный электрон на поверхности кристалла, то это означает, что таким адсорбционным центром является нейтральный атом М, присутствующий среди ионов M^+ поверхностного слоя. Адсорбция атома А на таком центре приводит к локализации этого блуждающего центра и означает образование квазимолекулы АМ с характерной для нее двухэлектронной связью.

Выводы

В настоящей работе исследуется механизм химической адсорбции одновалентного атома А на ионном кристалле типа MR, построенном из ионов M^+ и R^-.

Результаты работы следующие.

1. Атом А, приближенный к поверхности кристалла, создает при определенных условиях локальный уровень прилипания для свободного электрона решетки.

2. По мере отдаления атома А от поверхности этот локальный уровень подтягивается к зоне проводимости и в пределе (при бесконечном отдалении атома А от кристалла) сливается с зоной проводимости.

3. Выпадение электрона решетки из зоны проводимости на этот локальный уровень прилипания означает переход электрона из свободного в связанное состояние, т. е. означает локализацию свободного элек-

трона около атома А. Степень локализации тем больше, чем глубже расположен уровень прилипания.

4. Эта локализация свободного электрона приводит к адсорбции атома А, т. е. к образованию связи между атомом А и кристаллом. Эта связь имеет обменный характер. В ней участвуют два электрона: валентный электрон атома А и электрон кристаллической решетки. Мы получаем двухэлектронную гомеополярную связь, подобную той, которая имеет место в молекуле H_2.

5. Без участия свободного электрона решетки химическая адсорбция атома А оказывается невозможной.

6. Адсорбция происходит на свободном электроне решетки и сопровождается локализацией этого электрона. Свободный электрон (электрон в поверхностной зоне проводимости) может трактоваться как «адсорбционный центр» при химической адсорбции.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
12.XI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 21, 1317, 1947.
2. В. Л. Бонч-Бруевич, Журн. физ. химии, 25, 1033, 1951.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ ЛИНОЛЕНОВОЙ КИСЛОТЫ, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ В БЕНЗОЛЕ И ДИОКСАНЕ

Н. Н. Степаненко и Л. И. Богданов

В работах одного из авторов [1—3] были приведены дипольные моменты стеариновой, олеиновой и линолевой кислот, которые, как известно, являются высшими жирными кислотами с 18 углеродными атомами, причем у олеиновой кислоты — одна двойная связь, а у линолевой — две. Поэтому представило интерес произвести исследование диэлектрической поляризации и дипольного момента линоленовой кислоты, чего до сего времени не было сделано, которая имеет также 18 углеродных атомов, но три двойные связи. В предыдущей работе [2] была приведена степень ассоциации молекул стеариновой и олеиновой кислот, почему было интересно рассмотреть с этой точки зрения также и линоленовую кислоту. Поскольку полярные вещества характеризуются также и временем релаксации, было определено и время релаксации для линоленовой кислоты.

Методика измерений

Измерения диэлектрической проницаемости и коэффициентов абсорбции были проведены на описанной ранее [3] установке, построенной на основе метода Друде — Кулиджа, видоизмененного Г. В. Потапенко. Длина волны генератора была 64 см. Этот метод удобен в том отношении, что при его применении требуется весьма малое количество исследуемой жидкости, что особенно важно при исследовании линоленовой кислоты. Сосудик шарообразной формы, в котором находился измерительный конденсатор, был сделан из тонкого стекла и подвешивался на 2—4 мм ниже проводов лехеровой системы. Измерения производились при температуре около 18° С. Вычисления ε и R производились по формуле Друде—Кулиджа, видоизмененной Г.В. Потапенко, так как пользование формулами С. Л. Сосинского и В. А. Дмитриева [4] и другими приводило к тем же результатам, вследствие небольших значений диэлектрической проницаемости и весьма малых значений коэффициентов абсорбции. Исследованная линоленовая кислота имела плотность 0,921 г/см³ при 18° С, показатель преломления — 1,481 при 20° С и иодное число 248. Бензол и диоксен были три раза перегнаны, а бензол перед перегонкой был высушен на стружках металлического натрия. В табл. 1 приведены константы бензола и диоксана. Совпадение этих констант с соответствующими константами, найденными другими авторами, указывает на чистоту этих растворителей [5].

Таблица 1

	d, г/см³	Показатель преломления при 20°С	Температ. кипения, °С	$\varepsilon_{18\,C}$
Бензол . .	0,879 при 18°С	1,4990	80,2	2,282
Диоксан . .	1,028 при 25°С	1,4210	101,2	2,291

Определение дипольных моментов в растворах

Дипольные моменты линоленовой кислоты были определены из растворов в бензоле и диоксане. Хотя применение диоксана требует большой осторожности вследствие его квадрупольного воздействия [6, 7], тем не менее

под диссоциирующим воздействием диоксана органические кислоты способны распадаться на отдельные молекулы [6], почему многие исследователи [8] пользовались диоксаном в качестве растворителя при определении дипольных моментов.

Результаты измерений ε и $\varkappa$ растворов приведены в табл. 2 и 3.

В этих таблицах даны значения молярных дробей C_2, плотностей d, диэлектрической проницаемости ε, поляризации смеси P_{12}, величины P_1C_1 (где величину P_1, найденную на основании ε, молекулярного веса и плотности растворителя принимали как постоянную для данного растворителя независимо от концентрации) и поляризации растворенного вещества P_2. Данные для растворов олеиновой и линолевой кислот имеются в работах [3, 9].

Таблица 2

Линоленовая кислота в диоксане

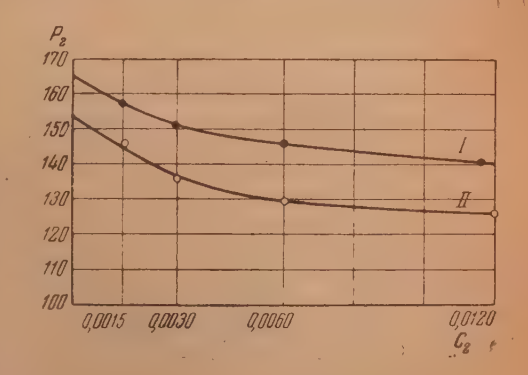
C_2	$d_{18°C}$	$\varepsilon_{18°C}$	P_{12}	P_1C_1	P_2	Примечание
0,0116	1,0304	2,342	27,09	25,44	142,2	$P_\infty = 165$ см³
0,0058	1,0317	2,324	26,44	25,59	146,5	
0,0029	1,0329	2,314	26,11	25,67	151,7	$\mu = 1,73$ D
0,0014	1,0334	2,307	25,92	27,70	157,1	

Таблица 3

Линоленовая кислота в бензоле

C_2	$d_{19°C}$	$\varepsilon_{18°C}$	P_{12}	P_1C_1	P_2	Примечание
0,0121	0,8807	2,310	27,75	26,22	126,4	$P_\infty = 153$ см³
0,0060	0,8798	2,296	27,16	26,38	130,0	
0,0030	0,8794	2,290	26,87	26,46	136,7	$\mu = 1,56$ D
0,0015	0,8792	2,286	26,72	26,50	146,6	

На рисунке изображена зависимость поляризации P_2 линоленовой кислоты от C_2 в диоксане (кривая I) и в бензоле (кривая II). Вычисление дипольных моментов μ производилось обычным способом. Электронная поляризация P вычислялась из измерений показателя преломления; атомная поляризация P_A была принята, как и ранее [1—3] при исследовании жирных кислот с 18 углеродными атомами, в размере 15 см³. Дипольный момент оказался равным 1,73 D из растворов в диоксане и 1,56 D из растворов в бензоле.



Для вычисления дипольных моментов и времени релаксации мы воспользовались методом, недавно предложенным Г. В. Потапенко [10]. Этот метод основан на измерении диэлектрической проницаемости и коэффициентов абсорбции

как функции концентрации при одной и той же частоте близ максимума аномального поглощения.

Теория метода приводит к следующим выражениям:

$$P_d = \frac{P_i^2 + (P_r - P_a)^2}{P_r - P_a} \quad \text{и} \quad \tau = \frac{1}{\omega} \cdot \frac{P_i}{P_r - P_a},$$

где $P_d = \frac{4}{9}\pi N \cdot \frac{\mu^2}{RT}$, P_r и P_i — действительная и мнимая части комплексной поляризации, P_a — сумма электронной и атомной поляризации, τ — время релаксации и ω — угловая частота.

В табл. 4 приведены значения P_r и P_i для растворов линоленовой кислоты в диоксане.

Экстраполяция этих данных к $C_2 = 1$ приводит к следующим значениям: $P_r = 141,3$ см³ и $P_i = 30,5$ см³ и, следовательно, $P_d = 63,44$ см³ и $\tau = 2,6 \cdot 10^{-10}$ сек.; $\mu = 1,74$ D, что совпадает со значением дипольного момента, найденным обычным методом из растворов в диоксане. Следует отметить трудность экстраполяции значений P_i при малых значениях коэффициентов абсорбции.

Таблица 4

Объемные проценты	P_r	P_i
4	27,08	0,47
2	26,44	0,39
1	26,11	0,32
0,5	25,92	0,20

В табл. 5 приведены значения P_∞ и μ в дебаях линоленовой кислоты, полученные из бензольных растворов, которые сопоставлены с таковыми для других кислот C_{18}, полученными также из бензольных растворов за исключением стеариновой кислоты, для которой значения $P_\infty = 125$ см³ и $\mu = 1,04$ D взяты из растворов в циклогексане. Кроме того, в этой таблице приведены значения P_∞ и μ, полученные из растворов в диоксане. Здесь же приведены значения μ для уксусной и пропионовой кислот, полученные из растворов в диоксане и в парообразном состоянии. Следует предположить, что полученное нами значение дипольного момента линоленовой кислоты из растворов в бензоле относится не к одиночной молекуле, а представляет собой некоторую среднюю величину, соответствующую степени ассоциации линоленовой кислоты в бензоле при концентрации, близкой к той, которой пользовались при определении ε растворов. Напротив, со-

Таблица 5

Название кислоты	Из растворов в бензоле		Из растворов в диоксане	
	P_∞, см³	μ, D	P_∞, см³	μ, D
Стеариновая	125	1,04[2]	160	1,66[2]
Олеиновая	146	1,42[3]	162	1,68[2]
Линолевая	149	1,51[3]	163	1,71[2]
Линоленовая	153	1,56	165	1,73
Уксусная	Из растворов в диоксане		75,9	1,74[8]
	В парообразном состоянии		—	1,73[11]
Пропионовая	Из растворов в диоксане		80,8	1,75[8]
	В парообразном состоянии		—	1,74[11]

ображения, приведенные в предыдущих работах [9, 1,2], дают нам основание считать дипольный момент линоленовой кислоты, найденный из растворов в диоксане, относящимся к одиночной молекуле. Таким образом, на основании данных о поляризации растворов различной степени концентрации можно сделать заключение об ассоциации молекул линоленовой кислоты. Приведенные нами криоскопические измерения [1] и измерения дипольных моментов жирных кислот C_{18}, а также приведенные в литературе результаты рентгеновских исследований высших жирных кислот [12] указывают на то, что эти кислоты состоят из димеров, имеющих дипольный момент, близкий к нулю, и связанных своими карбоксильными группами. Междумолекулярная водородная связь этих кислот подтверждается многочисленными исследованиями [13, 14].

Если мы, как и ранее [2], обозначим через β степень ассоциации, т. е. отношение числа двойных молекул к числу всех молекул, т. е. $\frac{n}{N}$, то число одиночных молекул будет $(1-2\beta)N$. Считая, что димеры не участвуют в ориентационной поляризации, мы нашли выражение для P_μ, из которого β для линоленовой кислоты в бензольном растворе при бесконечном разведении оказалось равным 0,05, т. е. 10% всех молекул ассоциировано попарно.

В табл. 6 приведены для сравнения соответствующие значения β для стеариновой, олеиновой и линолевой кислот.

Таблица 6

Название кислоты	β
Стеариновая . . .	0,43
Олеиновая . . .	0,11
Линолевая . . .	0,08
Линоленовая . . .	0,05

Таблица 7

Объемные %	β
4	0,08
2	0,05
1	0,03

Как видно из табл. 6, линоленовая кислота ассоциирована менее линолевой, олеиновой и стеариновой кислот; следовательно, при одних и тех же условиях ассоциация молекул жирных кислот C_{18} уменьшается с увеличением степени непредельности, характеризуемой числом двойных связей.

В табл. 7 приведены значения β линоленовой кислоты, вычисленные для диоксановых растворов различной концентрации.

Как видно из табл. 5, дипольный момент линоленовой кислоты весьма близок к дипольным моментам уксусной и пропионовой кислот (определенным из диоксановых растворов и в парообразном состоянии при высоких температурах и низких давлениях), а также к дипольным моментам пальмитиновой кислоты и жирных кислот C_{18}, определенным из диоксановых растворов). Из этого можно заключить, что момент в молекуле линоленовой кислоты, как и в молекулах других жирных кислот, принадлежит группе COOH. При этом обращает внимание увеличение значений дипольных моментов жирных кислот C_{18} с увеличнием степени непредельности, характеризуемой числом двойных связей. Это увеличение дипольного момента невелико и, следовательно, полярность, приходящаяся на двойную связь, мала. Влияние числа двойных связей на величину дипольного момента было отмечено в отношении олеиновой и линолевой кислот [15].

На основании найденного времени релаксации был вычислен объем молекулы линоленовой кислоты, причем вязкость, согласно Фишеру [16], была принята в размере 0,36 от макроскопической вязкости диоксана.

Объем молекулы линоленовой кислоты оказался равным $4 \cdot 10^{-22}$ см^3, т. е. меньше величины объемов молекул жирных кислот с 18 углеродными атомами.

Выводы

На установке, построенной на основе метода Друде—Кулиджа, видоизмененного Г. В. Потапенко, на волне длиной 64 см были измерены при температуре 18°С диэлектрическая проницаемость ε и коэффициенты абсорбции $\varkappa$ растворов линоленовой кислоты в бензоле и диоксане и путем определения поляризации были найдены дипольные моменты этой кислоты, которые оказались равными 1,73 D из растворов в диоксане и 1,56 D из растворов в бензоле. На основании поляризации было также вычислено по методу Г. В. Потапенко время релаксации, которое оказалось равным $2{,}6 \cdot 10^{-10}$сек. Путем введения коэффициента β вычислена степень ассоциации молекул линоленовой кислоты в бензольных растворах.

Загорский государственный учительский институт

Поступила 22.XI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Степаненко, ЖЭТФ, 14, 163, 1944.
2. Н. Н. Степаненко и Б. А. Агранат, ЖЭТФ, 16, 6, 537, 1946.
3. М. П. Воларович и Н. Н. Степаненко, Acta phys. chim. URSS, 13, 5, 647, 1940.
4. С. Л. Сосинский и В. А. Дмитриев, ЖЭТФ, 8, 1384, 1938.
5. А. Е. Фаворский, Избранные труды, стр. 183, 1940.
6. Ч. Ф. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, ОНТИ, Москва, 1937.
7. А. А. Боргардт, ЖЭТФ, 21, 436, 1951.
8. См., напр., N. Wilson a. H. H. Wenzes, Journ. Chem. Phys., 2, 545, 1934.
9. М. П. Воларович и Н. Н. Степаненко, ЖЭТФ, 14, 313, 1944.
10. Г. Потапенко и Уиллер, Rev. of Mod. Phys., 20, 1, 143, 1948.
11. C. T. Zahn, Phys. Rev., 37, 1516, 1931.
12. См., напр. A. Müller, Journ. Chem. Soc., 123, 3156, или В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях, ОНТИ, 1933.
13. М. И. Батуев, Усп. химии, 10, 4, 438, 1941.
14. Г. Б. Равич, Диссертация, Казань, 1942.
15. C. R. Paranjpe a. C. R. Davar, Ind. Journ. Phys., 12, 283, 1938.
16. E. Fischer, Phys. Zs., 40, 645, 1939.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АБСОРБЦИИ ТРИПАЛЬМИТИНА

Л. И. Богданов и Н. Н. Степаненко

В настоящей работе приведена диэлектрическая проницаемость (ε) и коэффициенты абсорбции ($\varkappa$) трипальмитина на волне 63,8 см, который в отношении электрических свойств еще не был достаточно исследован. Нами изучалось влияние температуры на диэлектрическую поляризацию и коэффициенты абсорбции трипальмитина.

Методика измерений

Диэлектрическая поляризация и коэффициенты абсорбции трипальмитина были измерены на установке, построенной на основе метода Друде — Кулиджа, многократно описанной в литературе [1—3], при нескольких температурах. Температура поддерживалась путем направления струи горячего воздуха в промежутках между передвижениями диска (моста), укрепленного на суппорте. Температура тщательно измерялась при помощи термопары с точностью до 0,3° С. За температуру, при которой производилось одно измерение, принималась средняя между температурами в начале и конце измерения. Низкие температуры достигались при помощи жидкого воздуха и сухого льда, причем во время определений при низких температурах температура между обкладками конденсатора оставалась постоянной в пределах 2—3° С. ε и $\varkappa$ вычислялись по формулам Кулиджа, видоизмененным Г. В. Потапенко, так как применение более точных формул приводило к тем же результатам.

Трипальмитин, химически чистый, имел следующие константы: плотность 0,866 г/см³ при 80° С, $n_D^{80} = 1,438$, температуру плавления 46 и 65° С, диэлектрическую проницаемость $\varepsilon = 2,954$ и коэффициент абсорбции 0,04 при 80° С на волне 63,8 см.

Результаты измерений

Результаты измерений приведены в табл. 1, где ε' — действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости, $n\varkappa$ — показатель абсорбции, P — полная поляризация, P_μ — ее ориентационная часть, вычисленная по формуле Я. К. Сыркина, P_μ по формуле Дебая и Онза-

Таблица 1

$\lambda = 63,8$ см

t °C	ε'	nR	P (см³)	P_μ (см³)	$P_{\mu'}$ (см³)
—45	2,272	0	252	—	—
—30	2,354	0,01		—	—
— 6	2,402	0,02	276	—	—
5	2,444	0,03	286	—	—
20	2,544	0,04	300	35	174
40	2,834	0,05	340	79	164
55	2,901	0,08	352	97	159
60	2,944	0,08	357	103	154
80	2,954	0,07	365	113	145
90	2,961	0,06	368	116	141
100	2,947	0,04	369	117	137
120	2,924	0,04	373	122	130

гера дают несколько меньшие значения, P'_μ — ориентационная поляризация, вычисленная на основании дипольного момента трипальмитина, определенного из измерений его растворов в диоксане [4].

Обращает внимание уменьшение диэлектрической проницаемости при понижении температуры, которое происходит вследствие того, что в этой области полярные молекулы не имеют возможности ориентироваться в электрическом поле. Ориентационная составляющая поляризации вследствие этого исчезает.

Как видно, из табл. 1, значения поляризации, рассчитанные из полученных экспериментальных значений ε' и из значений дипольного момента, совершенно различны. Поляризация, вычисленная из дипольного момента, с повышением температуры уменьшается, как это и должно быть согласно теории. Поляризация же, вычисленная из полученных из опыта значений ε', с повышением температуры увеличивается, что может быть объяснено изменением времени релаксации, а также и уменьшением ассоциации с повышением температуры. По мере повышения температуры, как видно из табл. 1, значения поляризации, вычисленные по формуле Я. К. Сыркина, приближаются к правильным значениям.

В табл. 2 приведены значения λ_s — критической длины волны, т. е. той длины волны, которой соответствует максимум ε'' («прыжок» длины волны), времени релаксации T, и значения дипольных моментов, вычисленные по формуле Я. К. Сыркина [5]. В последнем столбце приведены значения M_∞ из формулы Кирквуда [6], причем M_∞ рассматривается как некоторый параметр, определенный из опыта и характеризующий межмолекулярное взаимодействие в жидкости [7]. Таким образом мы можем сравнить электрический момент ассоциированного молекулярного комплекса ближнего порядка с электрическим моментом изолированной молекулы.

Таблица 2

t °C	λ_s (см)	$T \cdot 10^{10}$ сек	$\mu \cdot 10^{18}$	$M_\infty \cdot 10^{18}$
55	23	1,23	2,28	2,75
60	21	1,13	2,38	3,17
80	17	0,91	2,55	3,46
90	14	0,73	2,64	3,60
100	12	0,61	2,68	3,70
120	10	0,53	2,81	3,94

Как видно из табл. 2, и λ_s, и соответственно T с повышением температуры падают не резко по сравнению с падением вязкости. Этот результат следует рассматривать в связи с уменьшением степени ассоциации. В связи с этим может также рассматриваться увеличение значений μ с повышением температуры. При 120° С μ, вычисленные по формуле Я. К. Сыркина, приближаются к значению μ, найденному из измерений растворов трипальмитина в диоксане и в бензоле [4]. Это указывает на отсутствие ассоциации молекул трипальмитина при этой температуре.

Как было показано Н. Н. Степаненко, Т. П. Новиковой и А. П. Керманом [8], M_∞ для жирных кислот мало изменяется с изменением температуры, тогда как у триглицеридов это изменение заметно. Изменение M_∞ с температурой для трипальмитина можно также рассматривать с точки зрения изменения ассоциации его молекул.

Выводы

На установке, построенной на основе метода Друде — Кулиджа на волне около 64 см, измерена диэлектрическая проницаемость и коэффициенты абсорбции трипальмитина при нескольких температурах. Для интерпретации полученных результатов измерений были применены формулы Дебая, Кирквуда и Я. К. Сыркина.

Загорский государственный учительский институт

Поступила 22.XI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Воларович и Н. Н. Степаненко, Acta Phys. Chim. URSS, 5, 647, 1940.
2. Н. Н. Степаненко, ЖЭТФ, 14, 163, 1944.
3. Н. Н. Степаненко и Л. И. Богданов, Журн. физ. химии, 26, 1496, 1952.
4. Н. Н. Степаненко, Б. Агранат, Т. Новикова, Acta Phys. Chim. URSS, 20, 923, 1945.
5. Я. К. Сыркин, ДАН, 35, 45, 1942.
6. Kirkwood, Journ. Chem. Phys., 7, 911, 1939.
7. А. И. Ансельм, ЖЭТФ, 14, 364, 1944.
8. Н. Н. Степаненко, Т. П. Новикова и А. П. Керман, Журн. физ. химии, 20, 449, 1946.

ТЕРМОДИНАМИКА «КОМПЛЕКСИЙ» И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭНТРОПИЙНЫХ ПРАВИЛЬНОСТЕЙ

I. ПРИМЕНЕНИЕ К ХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ

Н. И. Кобозев и О. М. Полторак

В термодинамике известен ряд общих эмпирических правильностей относительно энтропийных изменений при различных процессах, которые не получили до сих пор достаточного теоретического обоснования. К их числу относится прежде всего правильность, установленная Н. И. Кобозевым [1] для химических реакций, состоящая в том, что стандартное изменение энтропии при реакции примерно составляет в среднем*:

$$\Delta S^\circ \approx \Delta N_{\text{газ}} \cdot 23 \quad \text{энтропийных единиц} \qquad \text{при} \qquad T = 298{,}16^\circ\,\text{K}, \quad (1)$$

где $\Delta N_{\text{газ}}$ — изменение числа молей газообразных веществ при реакции.

Таким образом, оказывается, что энтропийные изменения при различных процессах (испарении, химических реакциях и т. д.) в первом приближении определяются их стехиометрией, но не энергетикой. Легко видеть, что правило Трутона является частным случаем указанной правильности при $\Delta N_{\text{газ}} = 1$ и, таким образом, мы можем говорить об одном типе закономерности, выраженной уравнением (1). Однако существующие в настоящее время статистические методы расчета энтропий не дают путей к объяснению этой закономерности, т. е. выделению фактора $\Delta N_{\text{газ}}$ в качестве основного параметра, определяющего изменение энтропии при различных процессах.

Целью настоящей статьи является разработка нового метода расчета энтропийных изменений при химических реакциях и, одновременно, теоретическое обоснование указанной правильности. Этот метод позволяет получать достаточно точные для многих целей значения энтропийных изменений при использовании минимального числа данных о строении молекул; кроме того, он дает способ расчета термодинамических функций, основывающийся на совершенно иных принципах, чем метод сумм состояний, соответствующий разделению термодинамических функций молекул на их поступательную, колебательную и вращательную части.

Общая схема метода «комплексий» заключается в следующем. Пусть дан химический процесс:

$$n_1A_1 + n_2A_2 + \cdots \rightleftarrows m_1B_1 + m_2B_2 + \cdots \qquad (2)$$

Представим себе, что из исходных молекул n_iA_i путем флуктуаций образовались определенные сгущения, содержащие исходные молекулы нужного сорта и в нужном числе (т. е. отвечающем стехиометрии), необходимом для того, чтобы путем перестройки связей, но без изменений объема; могло образоваться сгущение, отвечающее конечному состоянию системы. Эти сгущения мы в дальнейшем будем называть «комплексиями». «Комплексию», отвечающую левой части уравнения реакции, мы будем обозначать

* В дальнейшем энтропийные единицы обозначаются сокращенно э. е.

через «A-комплексию», а правой части — через «B-комлексию». Поскольку A- и B-комплексии находятся в равновесии с исходными и конечными веществами, то при равновесном состоянии системы они будут находиться в равновесии друг с другом.

Таким образом, процесс (2) мы представим себе в виде следующей цепи равновесий *:

$$\sum n_i A_i \rightleftarrows A_{\text{компл.}} \rightleftarrows B_{\text{компл.}} \rightleftarrows \sum m_j B_j, \qquad (3)$$

$$\Delta S_A^0 < 0 \qquad \Delta S_{A-B}^0 \qquad \Delta S_B^0 > 0$$

$$\Delta S^0_{(\text{при реакции})} = \Delta S_A^\circ + \Delta S_B^\circ + \Delta S_{A-B}^\circ, \qquad (4)$$

где ΔS_A^0 — стандартное изменение энтропии при образовании «моля» A-комплексий; ΔS_B^0 — стандартное изменение энтропии при распаде «моля» B-комплексий; ΔS_{A-B}^0 — стандартное изменение энтропии при превращении «моля» A-комплексии в B-комплексию; ΔS^0 — общее стандартное изменение энтропии при реакции.

При движении системы по координате реакции от молекул A_i к B-комплексии (соответственно B_j молекул к A-комплексии) система проходит через все более и более сближающиеся состояния. Наибольшая близость состояний осуществляется в некотором типе A- и B-комплексий, переход которых друг в друга возможен почти без изменения пространственного расположения атомов и молекул, составляющих комплексии — путем одного лишь перемещения связей. Таким образом, реакция, как процесс перераспределения электронов, происходит при неизменном расположении атомного «скелета» комплексии. В этом состоянии A- и B-комплексии уже сливаются в одну структуру: B-комплексия есть фиксация момента превращения A-комплексии, и наоборот. Очевидно, что эти состояния A- и B-комплексий могут считаться и з о э н т р о п и й н ы м и и, таким образом, при переходе от A-молекул к такого типа A-комплексии и B-молекул к B-комплексии с обеих сторон происходит убыль энтропии, которая достигает минимума в точке пересечения этих состояний. Так как образование A-комплексии из A_i-молекул (аналогично и для B-комплексии) может происходить изоэнергетично, поскольку при этом не затрагиваются химические связи, а меняется лишь расположение молекул, то химический процесс (2) мы схематически можем себе представить так, что в с е энтропийные изменения при реакции происходят при образовании (и соответственно распаде) комплексий, а с о б с т в е н н о х и м и ч е с к а я р е а к ц и я с преобразованием химических связей и отвечающим этому процессу изменением общей энергии отвечает переходу A-комплексии в B-комплексию. Эта «теплота превращения» комплексий будет отличаться от теплоты реакции на величину $^3/_2 \Delta N_{\text{газ}} RT$ — изменение трансляционной энергии молекул при реакции, так как комплексии являются отдельными газокинетическими единицами. Подобный тепловой эффект мы будем обозначать $\Delta H^0_{(-\text{транс.})}$

Очевидно, что простое флуктуационное сгущение молекул («комплексия-капля») еще не представляет собой изоэнтропийного типа комплексий, так как расположение молекул внутри комплексий еще остается неупорядоченным.

Первым этапом упорядоченности «комплексии-капли» является в ы б о р о п р е д е л е н н о й п о с л е д о в а т е л ь н о с т и расположения молекул — установление ее общей «структурной формулы». Для

* Независимость энтропийных изменений при реакции от детального механизма процесса позволяет нам производить все построения термодинамики комплексий и вычислять при ее помощи истинные изменения энтропии, никак не предопределяя ее механизма. В частности, комплексия не обязана совпадать с тем или другим видом активного или переходного состояния в химической кинетике.

наглядности можно себе представить, что молекулы «комплексии-капли» образуют определенную последовательность в виде гибкой и способной как угодно «закручиваться» линейной структуры с сохранением химических связей в отдельных молекулах. Подобный тип комплексии, по аналогии с линейными полимерами, мы будем называть «комплексией-полимером». Из всех возможных сочетаний молекул в «комплексии-полимере» какое-то одно будет наиболее близким к искомому изоэнтропийному состоянию. Однако в общем случае энтропия превращения «комплексии-полимера» не равна нулю, так как энтропия внутренних движений в A- и B-комплексии может быть различной (изгибание цепочки «комплексии-полимера»).

От «комплексии-полимера», способной сохранять лишь последовательность своих звеньев (т. е. молекул), можно сделать дальнейший шаг в сторону уменьшения энтропии перехода от A- к B-комплексии. Для этого необходимо, чтобы в комплексии установилась определенная и наиболее близкая к изоэнтропийному состоянию ориентация молекул. Эту—определенную, как бы закрепленную структуру, где состояние A-комплексии изоэнтропийно с B-комплексией, мы назовем «комплексией-кристаллом».

Этим трем выделенным состояниям комплексии отвечают энтропии отбора, сгущения («комплексия-капля»), сочетания («комплексия-полимер») и ориентации («комплексия-кристалл»):

$$\Delta S^0_A = \underset{\text{отбора}}{\delta S^0_{\text{I}}} + \underset{\text{сгущен.}}{\delta S^0_{\text{II}}} + \underset{\text{сочетания}}{\delta S^0_{\text{III}}} + \underset{\text{ориентации}}{\delta S^0_{\text{IV}}} \qquad (5)$$

Суммарное изменение энтропии при реакции можно вычислить по уравнению (4).

Определение энтропии, связанной с образованием «комплексии-кристалла», позволяющее вычислить изменение энтропии при химическом процессе (2), составляет основную задачу развиваемого метода.

Энтропия образования «комплексии-кристалла» может быть вычислена путем рассмотрения равновесия A- и B-комплексий:

A-«комплексия-кристалл» $\rightleftarrows$ B-«комплексия-кристалл». (6)

Так как A- и B-«комплексии-кристаллы» изоэнтропийны, то изменение свободной энергии написанного процесса будет

$$\Delta F^0_{\text{компл}} = \Delta H^0 - {}^3/_2\,\Delta NRT = \Delta H^0_{(-\text{транс})},$$

где ΔH^0 — изменение теплосодержания при реакции (2) *

$$\Delta F^0_{\text{компл.}} = \Delta \Phi^0_{\text{компл.}} = -RT \ln k_\Sigma = \Delta H^0 - {}^3/_2 \Delta NRT, \qquad (7)$$

где

$$k_\Sigma = \frac{[B\text{-комплексия}]}{[A\text{-комплексия}]}. \qquad (8)$$

$[A$-комплексия$]$ — равновесная концентрация «A-комплексий», $[B$-комплексия$]$ — равновесная концентрация «B-комплексий»; ${}^3/_2 \Delta NRT$ — изменение трансляционной энергии при реакции; $\Delta N = \sum mj - \sum ni$ — изменение числа молекул при реакции в газовой фазе.

* В данном случае $\Delta F^0_{\text{компл}} = \Delta \Phi^0_{\text{компл}}$, так как процесс (6) протекает без изменения числа частиц.

В связи с построением «комплексии-капли», «комплексии-полимера» и «комплексии-кристалла» введем вспомогательные величины Σ^i, равные по определению

$$\sum^i = -RT \ln K_{\Sigma^i}, \tag{9}$$

где K_{Σ^i} — константа равновесия [типа (8)] соответствующих комплексий. Для идеально организованных «комплексий-кристаллов», как уже указывалось выше:

$$\sum'''_{\text{компл.-кристалл}} = \Delta H^0 - {}^3/_2 \Delta NRT.$$

Отклонение величины Σ^i от $\Delta H^0 - {}^3/_2 \Delta N_{\text{газ}} RT$ показывает, насколько точно совпадают энтропии A- и B-комплексии.

Покажем в общем виде, как изменение энтропии при реакции (ΔS^0) определяется через концентрации [A-комплексии] и [B-комплексии]. Напишем соответствующие уравнению (3) константы равновесия:

$$K_1 = \frac{[A\text{-комплексии}]}{\Pi\,(C_{A_i})^{n_i}}\,;\quad K_2 = K_\Sigma = \frac{[B\text{-комплексии}]}{[A\text{-комплексии}]}\,;\quad K_3 = \frac{\Pi\,(C_{B_j})^{m_j}}{[B\text{-комплексии}]}\,.$$

Соответствующая процессу (2) константа равновесия K_4

$$K_4 = \frac{\Pi\,(C_{B_j})^{m_j}}{\Pi\,(C_{A_i})^{n_i}}\,.$$

Имея в виду, что $\Delta S^0 = \dfrac{\Delta H^0 - \Delta\Phi^0}{T}$, а также $\Delta\Phi^0 = -RT \ln K_4$, имеем

$$\Delta S^0 = -R \ln K_\Sigma + {}^3/_2 \Delta NR + R \ln K_4$$

или

$$\Delta S^0 = -R \ln \frac{(B_k)}{(A_k)} \frac{\Pi\,(C_{A_i})^{n_i}}{\Pi\,(C_{B_j})^{mj}} + {}^3/_2 \Delta NR = R \ln \frac{K_1}{K_3} + {}^3/_2 \Delta NR. \tag{10}$$

Вычисление константы равновесия комплексий

Вычисление констант равновесия комплексий и соответствующих величин Σ^i, необходимых для вычисления ΔS^0, мы начнем с определения их для «комплексии-капли». Для газов при невысоких давлениях вполне удовлетворительной моделью является представление об идеальном газе. В этом случае вероятность образования «комплексии-капли» можно вычислить как вероятность соответствующей флуктуации всех A_i-молекул в объеме Ω по формуле Смолуховского. Вероятность того, что в объеме Ω сосредоточится n_i молекул сорта A_i при среднем числе их в этом объеме, равном ν_i, имеет вид:

$$W_{n_i A_i} = \frac{\nu_i^{n_i} e^{-\nu_i}}{n_i!}\,, \tag{11}$$

где $\nu_i = c_i \Omega$ — среднее число молекул в объеме Ω, c_i — молярная концентрация молекул; Ω — собственный объем «граммоля» комплексий, выраженный в литрах.

Этот случай флуктуационного равновесия можно, очевидно, описать вышеприведенной формулой Смолуховского в ее обычном виде, ибо собственные

объемы молекул в данном случае не играют роли, так как каждая молекула, участвующая в флуктуационном рановесии, приносит с собой соответствующий объем (т. е. вероятность присоединения следующей молекулы не зависит от наличия предыдущих). Таким образом, этот случай оказывается математически идентичным случаю попадания данного числа безразмерных «точек», соответствующих молекулам исходным или конечных веществ, в объем Ω.

Но формула (11) точна лишь при отсутствии силовых взаимодействий между молекулами. Поэтому мы рассматриваем флуктуацию молекул в таком объеме Ω, для которого силовые взаимодействия между молекулами имеют порядок их средней кинетической энергии при данной температуре, т. е. объем Ω складывается из объемов молекул, увеличенных таким образом, чтобы можно было пренебречь силами отталкивания.

Рассмотрение потенциальных кривых показывает, что для этого достаточно при вычислении объема Ω увеличить ковалентные радиусы атомов, входящих в комплексию на 0,5 Å. Принятые нами значения Ω для различных реакций приведены в табл. 1—4. Тогда формула (11) приобретет вид:

$$W_{n_i A_i} = \frac{c_i^{n_i} \Omega^{n_i} e^{-c_i \Omega}}{n_i!}. \tag{12}$$

Вероятность образования A-комплексии равна произведению вероятностей нахождения в объеме комплексии n_1 молекул сорта A_1, n_2 молекул сорта $A_2, \ldots$ и т. д., умноженной на вероятность того, что в объеме не будет никаких других молекул, т. е. молекул продуктов реакции (т. е. молекул сорта B):

$$W_{A\ \text{компл.}} = \Pi c_{A_i}^{n_i} \Omega^{\Sigma n_i} e^{-\Sigma c_{A_i} \Omega} \cdot W_{OB_j},$$

где

$$W_{OB_j} = \frac{(\nu)^0}{0!} e^{-c_j \Omega} = e^{-c_{B_j} \Omega}.$$

Так как общее количество объемов Ω в объеме газа V будет $\frac{V}{\Omega}$, то число молей A-комплексии $Z_{A\text{-компл.}}$ выразится

$$Z_{A\text{-компл.}} = W_{A\text{-компл.}} \frac{V}{\Omega},$$

а их равновесная молярная концентрация ($c_{A\text{-компл.}}$) будет

$$c_{A\text{-компл.}} = \frac{Z_{A\text{-компл.}}}{V} = \frac{W_{A\text{-компл.}}}{\Omega} = \frac{\Pi c_{A_i}^{n_i} \Omega^{\Sigma n_i - 1}}{\Pi n i} e^{-\Omega(\Sigma c_{A_i} + \Sigma c_{B_j})}. \tag{13}$$

Совершенно аналогично для B-комплексии получим выражение:

$$c_{B\text{-компл.}} = \frac{\Pi c_{B_i}^{m_i}}{\Pi m_j!} \Omega^{\Sigma m_j - 1} e^{-\Omega(\Sigma c_{A_i} + \Sigma c_{B_j})},$$

откуда

$$K_{\Sigma'} = \frac{(c_{B\text{-компл.}})}{(c_{A\text{-компл.}})} = \frac{\Pi (c_{B_j})^{m_j}}{\Pi (c_{A_i})^{n_i}} \frac{\Pi n_i!}{\Pi m_j!} \Omega^{\Sigma m_j - \Sigma n_i} \tag{14}$$

и, учитывая уравнение (9), получим

$$\sum{}' = -RT\ln K_{\Sigma'} = -RT\ln\frac{\Pi(c_{B_j})^{m_j}}{\Pi(c_{A_i})^{n_i}} - RT\ln\frac{\Pi n_i!}{\Pi m_j!} - \Delta N\,RT\ln\Omega =$$

$$= \Delta F^\circ - RT\ln\frac{\Pi n_i!}{\Pi m_j!} - \Delta N\,RT\ln\Omega. \qquad (15)$$

Уравнение (15) можно переписать в виде:

$$\sum{}' = \Delta\Phi^0 - RT\ln\frac{\Pi n_i!}{\Pi m_j!} - \Delta N\,RT\ln\frac{\Omega}{RT}, \qquad (16)$$

где ΔF^0 — стандартное изменение свободной энергии при реакции (2), $\Delta\Phi^0$ — стандартное изменение термодинамического потенциала, $\Delta N_{газ}$ — изменение числа молей при реакции.

Энтропия превращения A-«комплексии-капли» в такую же B-комплексию, составляющая часть полного изменения энтропии при реакции [см. уравнение (5)], выразится уравнением:

$$\Delta S^0_{отб.+сгущ.} = -R\cdot\ln\frac{\Pi n_i!}{\Pi m_j!} - \Delta N\cdot R\cdot\ln\frac{\Omega}{RT} \quad \Delta N\,{}^3/_2R. \qquad (17)$$

Отличие вычисленных значений энтропии, отвечающей отбору и сгущению, от полного изменения энтропии при реакции (см. опытные данные, приведенные в табл. 1—4), указывает, что A- и B-«комплексии-капли» еще не являются изоэнтропийными структурами.

Рассмотрение этих данных показывает, что $\Delta S_{отб+сгущ.}$ во многих простейших случаях весьма близка к ΔS^0 реакции, однако, как правило, еще не исчерпывает всех энтропийных изменений, так как внутреннее строение комплексий при этом остается еще неопределенным. Остаточная энтропия превращения A- в B-комплексию может быть учтена фиксацией внутреннего строения комплексии.

Учет сочетания молекул — «комплексия-полимер»

Из всех возможных сочетаний молекул в «комплексии-полимере» какое-то одно будет наиболее близким к искомой изоэнтропийной структуре. Если в A-комплексии содержится N_A молекул всех сортов и из них n_i молекул A_i-го сорта, то полное число всех возможных последовательностей, т. е. перестановок молекул в цепочке «комплесии-полимера» (учитывая неразличимость молекул одного сорта и равновероятность всех сочетаний), вычислится по формуле:

$$\frac{N_A!}{\Pi n_i}. \qquad (18)$$

Однако эта формула не дает числа различных структур в комплексии, так как структуры, читаемые слева направо, химически тождественны структурам, читаемым справа налево; между тем эта формула учитывает их как различные. Так, например, для реакции синтеза аммиака химически тождественные комплексии

$$H_2N_2H_2H_2 \qquad и \qquad H_2H_2N_2H_2$$

учитываются этой формулой как различные.

Правильное значение для числа различных сочетаний дает следующая формула:

$$\frac{N_A! + \Phi_1 \Pi n_i!}{2\Pi n_i!}, \qquad (19)$$

где Φ_1 — число структур комплексий, встречающихся один раз при расчете по формуле (18). Так, например, при всех реакциях распада одной молекулы $\Phi_1 = 1$, для реакции синтеза аммиака $\Phi_1 = 0$; кроме того, всегда $\Phi_1 = 0$ для четного числа входящих в реакцию молекул. Необходимо также учитывать что Φ_1 может быть различным для прямой и обратной реакций. (Φ_1 и Φ_{-1}).

Тогда вероятность осуществления какого-то одного состояния, наиболее близкого к изоэнтропийному, будет

$$W_{\text{сочетания}} = \frac{2\Pi n_i!}{N_A! + \Phi \Pi n_i!}. \qquad (20)$$

Отсюда, концентрация «комплексии-полимера» с нужной последовательностью молекул ($W_{\text{компл.-полимер}} = W_{\text{компл.-капля}} \times W_{\text{сочетан.}}$) будет

$$c_{A\text{-компл.-полимер.}} = \frac{2}{N_A! + \Phi_1 \Pi n_i!} \Pi c_{A_i}^{n_i} \Omega^{(\Sigma n_i - 1)} e^{-\Omega(\Sigma c_{A_i} + \Sigma c_{B_j})}. \qquad (18)$$

Аналогичное выражение получится и для B-комплексии. Отсюда для величины Σ'' получим выражение:

$$\sum{}'' = \Delta\Phi^0 - RT \ln \frac{N_A! + \Phi_1 \Pi n_i!}{N_B! + \Phi_{-1} \Pi m_j!} - \Delta N\, RT \ln \frac{\Omega}{RT} + {}^3/_2 \Delta NRT. \qquad (22)$$

Отсюда часть полного изменения энтропии при реакции, соответствующая энтропии отбора, сгущения и сочетания молекул в «комплексию-полимер», вычислится по формуле:

$$\Delta S^0_{\text{отб.+сгущ.+сочет.}} = -R \ln \frac{N_A! + \Phi_1 \Pi n_i!}{N_B! + \Phi_{-1} \Pi m_j!} - \Delta N\, R \ln \frac{\Omega}{RT} + {}^3/_2 \Delta NR. \qquad (23)$$

В табл. 1—4 приведены соответствующие опытные данные и вычисленные значения ΔS-сочетания. Рассмотрение этих данных показывает, что учет порядка расположения молекул в комплексии во всех случаях сближает энтропию A- и B-комплексий, однако по абсолютной величине энтропия сочетания, как правило, является величиной значительно меньшей, чем $\Delta S^0_{\text{сгущение+отбора}}$.

Учет ориентации молекул — «комплексия-кристалл»

Однако «комплексия-полимер» обладает еще остаточной энтропией, благодаря произвольности пространственной ориентации составляющих ее молекул. Иначе говоря, «форма» «комплексии-полимера» еще не определена. Некоторую определенную «форму» «комплексии-полимера», отвечающую нужному взаимному расположению молекул, можно получить, ориентировав каждую молекулу «комплексии-полимера» относительно другой, т. е. закрепив определенный способ «изгибания» «комплексии-полимера» переход к «комплексии-кристаллу»).

Приблизительный расчет энтропийных изменений при переходе «комплексии-полимера» к «комплексии-кристаллу» можно произвести путем учета числа возможных ориентаций отдельных молекул, составляющих комплексию.

Очевидно, что данную двух-(или более) атомную молекулу можно ориентировать относительно соседней молекулы

$$\frac{\varkappa_i}{\sigma_i} \tag{24}$$

способами, где $\varkappa_i$ — условное координационное число молекулы, показывающее, сколько атомов можно разместить вокруг соседнего (или центрального для многоатомных молекул) атома при полном заполнении пространства, а σ_i — число симметрии i-й молекулы.

Для всей комплексии число различных ориентаций, осуществляющих состояние «комплексии-кристалла»,

$$Z_{\text{ориен.}} = \left\{\Pi \left(\frac{\varkappa_i}{\sigma_i}\right)^{n_i}\right\} \frac{1}{\sigma_{A\text{-компл.}}}, \tag{25}$$

где $\sigma_{A\text{-компл.}}$ — число симметрии всей комплексии.

Следует заметить, что, поскольку структура A- и B-«комплексий-кристаллов», а следовательно $\sigma_{A_\text{к}}$ и $\sigma_{B_\text{к}}$, одинакова, эти величины в общем случае сокращаются. Только в тех случаях, когда в реакции принимает участие только одна молекула (мономолекулярный распад или случай синтеза одной молекулы), член, учитывающий симметрию всей комплексии в целом, может приобрести существенное значение, как, например, в случае образования углеводородов.

Вероятность возникновения какой-то конфигурации с заданными ориентациями молекул, входящих в A-«комплексию-кристалл», очевидно, равна

$$W_{\text{ориент. } A\text{-компл.}} = \frac{1}{Z_{\text{ориент. } A\text{-компл.}}} = \frac{1}{\left\{\Pi \left(\frac{\varkappa_i}{\sigma_i}\right)^{n_i}\right\}} \cdot \frac{1}{\sigma_{A\text{-компл.}}} \tag{26}$$

Аналогичное выражение опишет вероятность ориентации и для B-комплексии.

Изменение стандартной свободной энергии превращения «комплексий-кристаллов» равно

$$\sum''' = \sum'' - RT \ln \frac{\Pi \left(\frac{\varkappa_i}{\sigma_i}\right)^{n_i} \frac{1}{\sigma_{A\text{-компл.}}}}{\Pi \left(\frac{\varkappa_j}{\sigma_j}\right)^{m_j} \frac{1}{\sigma_{B\text{-компл.}}}}, \tag{27}$$

Отсюда получим

$$\Delta S^0 = - R \ln \frac{N_A! + \Phi_1 \Pi_{n_i}!}{N_B! + \Phi_{-1} \Pi_{m_j}!} - \Delta N R \ln \frac{\Omega}{RT} + 3\Delta N -$$

$$- R \ln \frac{\Pi \left(\frac{\varkappa_i}{\sigma_j}\right)^{n_i} \frac{1}{\sigma_{A\text{-компл.}}}}{\Pi \left(\frac{\varkappa_j}{\sigma_j}\right)^{m_j} \frac{1}{\sigma_{B\text{-компл.}}}}. \tag{28}$$

Формулы (27) и (28) выведены для расчета реакций в газовой фазе. Однако они сохраняют свой вид и для газовых реакций с участием твердых тел. Для реакции типа

$$nA_{\text{тв}} + mB_{\text{газ}} = cC_{\text{газ}} + dE_{\text{газ}},$$

в вышеприведенных формулах необходимо все n атомов или молекул твердого тела при учете числа сочетаний и ориентаций считать за одно целое, а при рассмотрении изменения числа молекул при реакции учитывать только изменение числа молекул газообразных веществ.

Таким способом были рассчитаны энтропии образования различных углеводородов. Хорошее согласие вычисленных и опытных данных показывает правильность этих представлений.

Из характера приводимых рассуждений видно, что развитый метод расчета энтропийных изменений при химических реакциях учитывает энтропию лишь в пределах изменения расположения атомных ядер. Состояние же электронного газа, распределенного вокруг атомных ядер в A- и B-комплексиях, предполагается изоэнтропийным. Это — наиболее существенное ограничение развиваемого метода. Оно не носит принципиального характера, так как введение электронной поправки связано уже с детальной структурой молекул (изменение вырожденности основных электронных состояний—как в случае образования N_2O их электронного характера и др.), которые сознательно исключены из наших рассуждений. Приведенный материал показывает, что допущение изоэнтропийности электронного газа на пути движения системы по координате превращения оправдывается для многих случаев.

Обсуждение результатов

В табл. 1—4 и на рисунке даны результаты вычислений стандартных изменений энтропии при разных химических реакциях и соответствующих

Таблица 1

Вычисленные и опытные значения энтропийных изменений при химических реакциях ($T = 298{,}1$ °K)

Реакция ($T = 298{,}1$ °K)	Ω в мл на моль	ΔS^0 (отб.+сгущ)	ΔS^0 (сочет.)	ΔS^0 (ориент.)	ΔS^0 (реакц.)		$\Delta S^0/\Delta N_{газ}$ (реакц).	
					выч.	опытн.	выч.	опытн.
$2H = H_2$	3,3	—22,0	0	0	—22,0	—23,6	22,0	23,6
$2O = O_2$	7,8	—19,0	0	0	—19,0	—20,0	19,0	20,0
$2Cl = Cl_2$	8,5	—20,2	0	0	—20,2	—22,7	20,2	22,7
$2J = J_2$	15,6	—19,0	0	0	—19,0	—21,4	19,0	21,4
$H + O = OH$ . . .	5,5	—19,6	0	0	—19,6	—18,0	19,6	18,0
$H + Cl = HCl$ . .	5,9	—19,5	0	0	—19,5	—20,7	19,5	20,7
$H + J = HJ$ . . .	9,5	—18,5	0	0	—18,5	—19,8	18,5	19,8
$2OH = H_2O_2$ . . .	9,5	—19,9	0	—6,7	—26,6	—32,5	26,6	32,5
$OH + H = H_2O$ . .	6,4	—19,3	0	—6,7	—26,0	—26,2	26,0	26,2

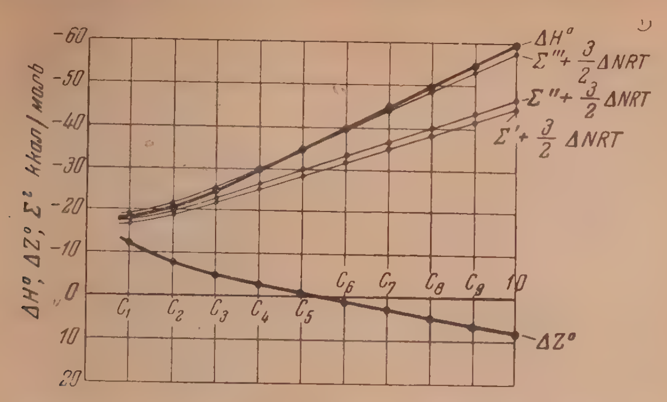
изменений $\frac{\Delta S^0}{\Delta N_{газ}}$ (т. е. приходящихся на один моль образующихся при реакции газообразных компонентов), произведенных изложенным методом.

В табл. 1 приведены данные для атомных реакций и реакций с гидроксилом. Атомные реакции представляют простейший тип превращения, при котором энтропийные изменения по развиваемой концепции должны целиком покрываться энтропией отбора и сгущения.

Этот вывод получает весьма убедительное подтверждение на опыте (табл. 1): расхождение между вычисленными и опытными значениями ΔS^0 не превышает 1—2 э. е.

При переходе к реакциям с участием гидроксила (термодинамически наиболее изученного радикала) опытные значения ΔS^0 сразу заметно возрастают. В наших таблицах этому отвечает появление заметной энтропии ориентации (6,7 э. е.), которая в случае образования воды из H-атома

и гидроксила точно отвечает приросту опытной величины ΔS^0 сравнительно с атомными реакциями. При образовании молекулы перекиси водорода эта компенсация оказывается недостаточной, вероятно, вследствие



Величины ΔH^0, ΔZ^0 и $\Sigma' \Sigma'' \Sigma'''$ для парафиновых углеводородов

изменения электронного характера кислородной связи в молекуле H_2O_2, вносящей дополнительный прирост энтропии.

В табл. 2 приведен ряд реакций между простыми молекулами — двух, трех- и четырехатомными, составляющих два класса:

а) без резкого изменения валентного состояния атомов, и б) с резким изменением этого состояния*.

Таблица 2

Вычисленные и опытные значения энтропий при химических реакциях ($T = 298{,}1$ К)

	Реакция ($T = 298{,}1$°K)	Ω в мл на моль	ΔS° (отб.+сгущ.)	ΔS° (сочет.)	ΔS° (ориент.)	ΔS° (реакц.) выч.	ΔS° (реакц.) опытн.	ΔS°/ΔN_газ выч.	ΔS°/ΔN_газ опытн.
а	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	12,8	—18,0	—1,4	—0,4	—19,8	—21,2	19,8	21,2
а	$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$	15,9	—36,4	—2,1	—5,8	—44,3	—39,5	22,1	19,75
а	$2NO + Cl_2 = 2NOCl$	28,8	—16,3	—1,4	—4,9	—22,6	—26,0	22,6	26,0
а	$N_2 + O_2 = 2NO$	—	+ 1,4	0	—1,4	2,8	5,9	—	—
а	$H_2 + O_2 = H_2O_2$	9,5	—18,5	0	—3,6	—22,1	—24,9	22,1	24,9
а	$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$	19,0	—17,4	—1,4	—6,7	—25,5	28,7	25,5	28,7
б	$2CO + O_2 = 2CO_2$	20,3	—17,0	—1,4	—5,3	—23,7	—41,5	23,7	41,5
б	$2N_2 + O_2 = 2N_2O$	18,2	—17,3	—1,4	—4,9	—23,6	—35,4	23,6	35,4
б	$CO + Cl_2 = COCl_2$	24,8	—16,6	0	—3,6	—20,2	—31,5	20,2	31,5
б	$2NO + O_2 = 2NO_2$	18,4	—17,2	—1,4	—5,3	—23,9	—34,5	23,9	34,5

Для первой группы реакций теория дает удовлетворительное согласие с опытом: расхождение не превышает 2—3 э. е., причем ход вычисленных величин ΔS^0 всюду следует за ходом опытных значений. Для второй группы — с неизоэнтропийным состоянием «электронного газа» в A- и B-комплексиях, как и следовало ожидать, наблюдаются значительные расхождения вычисленных и опытных значений ΔS^0, причем опытные значения всегда превышают вычисленные (на 11—18 э. е.).

Таким образом, действительное падение энтропии при образовании A-«комплексии-кристалла» в этих случаях оказывается значительно боль-

* Подобные реакции являются неадиабатическими.

ше, чем вычисленное в предположении постоянства энтропии «электронного газа» на внешних оболочках атомов. Этот результат вполне естествен, так как фиксация плотности и «формы» электронного газа в A-«комплексии-кристалле» на некотором состоянии, отвечающем валентному характеру атомов в B-комплексии, должно быть связано с дополнительным понижением энтропии.

Таким образом, заметное отступление в изменении энтропии при химической реакции от теоретического значения (т. е. от значения, даваемого энтропийной правильностью ≈ 23 э. е.) является веским указанием на изменение валентного состояния атомов при данном процессе.

В табл. 3—4 приведены данные для ΔS^0 при реакции образования парафиновых и олефиновых углеводородов из элементов. В случае парафинов

Таблица 3

Вычисленные и опытные значения энтропий образования парафиновых углеводородов ($T = 298{,}1^\circ$ K)

Реакция ($T = 298^\circ$K)	ΔS^0 (отб.+сгущ.)	ΔS^0 (сочет.)	ΔS^0 (ориент.)	ΔS^0 (реакц.)		$\Delta S^0/\Delta N_{газ}$	
				выч.	опытн.	выч.	опытн.
$C + 2H_2 = CH_4$	— 19,5	—0,7	— 2,1	— 22,3	— 19,3	22,3	19,3
$C_2 + 3H_2 = C_2H_6$	— 37,5	—1,4	— 7,0	— 45,9	— 41,5	22,9	20,75
$C_3 + 4H_2 = C_3H_8$	— 55,5	—1,8	—12,6	— 69,9	— 64,4	23,3	21,4
$C_4 + 5H_2 = C_4H_{10}$ . . .	— 73,1	—2,2	—16,1	— 91,4	— 87,4	22,8	21,8
$C_5 + 6H_2 = C_5H_{12}$ . . .	— 90,6	—2,4	—19,6	—112,6	—110,8	22,5	22,2
$C_6 + 7H_2 = C_6H_{14}$ . . .	—107,5	—2,6	—23,5	—133,6	—134,1	22,3	22,4
$C_7 + 8H_2 = C_7H_{16}$ . . .	—124,6	—3,0	—26,6	—154,2	—157,6	22,0	22,5
$C_8 + 9H_2 = C_8H_{18}$ . . .	—141,4	—3,2	—30,1	—174,7	—181,0	21,9	22,6
$C_9 + 10H_2 = C_9H_{20}$ . . .	—158,7	—3,4	—33,6	—195,7	—204,4	21,7	22,7
$C_{10} + 11H_2 = C_{10}H_{22}$ . .	—175,6	—3,6	—37,1	—216,3	—227,7	21,6	22,8

Таблица 4

Вычисленные и опытные значения энтропии образования олефиновых углеводородов ($T = 298{,}1^\circ$ K)

Реакция ($T = 298{,}1^\circ$K)	ΔS^0 (отб.+ +сгущ.)	ΔS^0 (сочет.)	ΔS^0 (ориент.)	ΔS^0 (реакц.)		$\Delta S^0/\Delta N_{газ}$	
				выч.	опытн.	выч.	опытн.
$C_2 + 2H_2 = C_2H_4$	— 18,8	—0,7	— 5,6	— 25,1	— 12,7	25,1	12,7
$C_3 + 3H_2 = C_3H_6$	— 36,7	—1,4	—10,5	— 48,6	— 33,9	24,3	17,0
$C_4 + 4H_2 = C_3H_8$	— 54,3	—1,8	—14,0	— 70,1	— 58,8	23,4	19,6
$C_5 + 5H_2 = C_5H_{10}$ . . .	— 72,0	—2,2	—17,5	— 91,7	— 79,4	23,0	19,7
$C_6 + 6H_2 = C_6H_{12}$ . . .	— 89,1	—2,4	—21,0	—112,5	—103,2	22,5	20,7
$C_7 + 7H_2 = C_7H_{14}$ . . .	—106,5	—2,6	—24,5	—133,6	—126,6	22,3	21,1
$C_8 + 8H_2 = C_8H_{16}$ . . .	—123,9	—3,0	—28,0	—154,9	—149,7	22,1	21,4
$C_9 + 9H_2 = C_9H_{18}$ . . .	—140,7	—3,2	—31,5	—175,2	—173,4	21,9	21,7
$C_{10} + 10H_2 = C_{10}H_{20}$ . .	—157,7	—3,4	—35	—196,1	—196,8	21,8	21,8
$C_{11} + 11H_2 = C_{11}H_{22}$ . .	—175,1	—3,6	—38,5	—217,2	—220,1	21,7	22,0

схождение расчетов и опыта следует признать вполне удовлетворительным: расхождение опытных и вычисленных значений $\dfrac{\Delta S^0}{\Delta N_{газ}}$ не превышает 1—2 э. е.

На рисунке показано, как последовательное «уточнение» структуры «С—Н-комплексии» сближают величины $(\Sigma^i + {}^3/_2 \Delta N_{газ}\ RT)$ и ΔH°, которые для «комплексии-кристалла» практически сливаются.

В случае олефинов резко выпадает первый член ряда, этилен, и заметно отступают два следующих члена (они выпадают из энтропийной правильности). Выше бутилена схождение опытных и вычисленных значений ΔS^0 становится вполне удовлетворительным.

На основании приведенных данных можно показать, что энтропийная правильность, установленная одним из нас, автоматически вытекает из «термодинамики комплексий».

Действительно, из уравнения (28) для температуры 298, 16°К расчетная формула для $\frac{\Delta S^0}{\Delta N}$ имеет вид:

$$\frac{\Delta S^0}{\Delta N_{\text{газ}}} = -\frac{4{,}56}{\Delta N}\lg\frac{N_A! + \Phi_1\Pi_{n_i}!}{N_B! + \Phi_{-1}\Pi_{m_j}!} + 15{,}7 + 4{,}56\lg\Omega - 4{,}55\lg\frac{\Pi\left(\frac{x_i}{\sigma_i}\right)^{n_i}}{\Pi\left(\frac{x_j}{\sigma_j}\right)^{m_j}} \qquad (29)$$

При $\Omega = 10-12$ мм (для обычных небольших молекул), получаем в среднем

$$\frac{\Delta S^0}{\Delta N_{\text{газ}}} \approx 23,$$

так как все остальные члены в уравнении (22) обычно взаимно компенсируются. Отсюда следует, что изменение энтропии при химических реакциях (не связанных с резкой переменой валентного состояния атомов), пропорционально изменению числа газообразных молекул $\Delta N_{\text{газ}}$, что точно соответствует общему смыслу энтропийной правильности

$$\Delta S^0 = \gamma\Delta N_{\text{газ}}.$$

Величина γ, как видно из того же уравнения, мало зависит от природы реагирующих молекул и, согласно расчетным данным табл. 1—4, колеблется от 19 до 25 э. е., составляя в среднем из всех случаев 22,5, что весьма точно совпадает со средним экспериментальным значением.

Таким образом, эмпирически установленная энтропийная правильность получает количественное объяснение на основе развиваемого метода. Ее физический смысл, как видно из изложенного анализа, заключается в том, что, во-первых, энтропия многих химических процессов с достаточной точностью покрывается энтропией сгущения, отбора, сочетания и ориентации; и, во-вторых, что эти энтропии мало зависят от природы реагирующих молекул.

Как уже указывалось, обоим этим условиям хорошо удовлетворяют реакции, идущие без резкого изменения валентного состояния атомов, т. е. с изоэнтропийностью электронного газа в начальном и конечном состояниях.

Выводы

1. Изложен новый метод приближенного расчета изменения энтропии при газовых химических реакциях, основанный на определении вероятности последовательного перехода исходных молекул в сочетания («комплексии») с расположением атомов, все более приближающихся к структуре конечных молекул, взятых в состоянии аналогичной «комплексии».

2. Выделены три этапа уточнения структуры комплексий и соответствующих им изменений энтропии:

I. Отбор нужных для реакции молекул и их сгущение в реакционном объеме Ω — «комплексия-капля».

II. Сочетание отобранных молекул в нужной для реакции последовательности в форме гибкой цепочки — «комплексия-полимер».

III. Нужная ориентация звеньев этой цепочки (т. е. молекул) относительно друг друга жесткая фиксация формы «комплексии-полимера» с образованием «комплексии-кристалла».

3. Энтропия химической реакции определяется как разность энтропии образования комплексии исходных молекул (A-комплексия) и энтропии распада комплексии конечных молекул (B-комплексия):

$$\Delta \overset{\circ}{S}_{\text{A=компл.}} = \delta \overset{\circ}{S}_{\text{отб.}} + \delta \overset{\circ}{S}_{\text{сгущ.}} + \delta \overset{\circ}{S}_{\text{сочет.}} + \delta \overset{\circ}{S}_{\text{ориент.}}$$

$$\Delta \overset{\circ}{S}_{\text{(при реакции)}} = \Delta \overset{\circ}{S}_B - \Delta \overset{\circ}{S}_A$$

4. Даны способы вычисления δS отб., δS сгущен. δS сочет. и δS ориент., приводящие к выражениям, слабо зависящим от химической природы молекул.

В число энтропийных элементов при образовании комплексии не включена энтропия деформации электронных оболочек, т. е. электронное состояние атомов в исходных и конечных молекулах считается изоэнтропийным.

5. Получено удовлетворительное совпадение вычисленных и опытных значений изменений энтропии для атомных реакций, реакций гидроксила, реакций образования парафиновых и этиленовых углеводородов и для ряда простых неорганических процессов.

Констатировано значительное расхождение между расчетами и опытом для всех реакций, протекающих с изменением основного электронного состояния атомов, что позволяет считать наличие такого расхождения определенным признаком изменения электронного состояния. Во всех таких случаях $\Delta S_{\text{выч}} < \Delta S_{\text{опыт}}$, что стоит в согласии с теоретическим ожиданием.

6. На основании изложенного метода дано количественное обоснование эмпирической энтропийной правильности, установленной одним из авторов, согласно которой изменение энтропии при химических процессах пропорционально изменению числа молей газообразных компонентов.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
28.XI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 22, 1002, 1948.
2. В. В Коробов и А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, Изд.-во Менд. Об-ва, 1949.

О ПРИРОДЕ ЖЕЛТО-ЗЕЛЕНОГО СВЕЧЕНИЯ ПРИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЗОТА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ

А. Л. Шнеерсон и Е. Н. Еремин

Нами было показано [1], что эффективность электрического разряда в воздухе или других смесях азота с кислородом в отношении реакции образования окиси азота весьма сильно зависит от давления газа p и от силы тока i. Именно, при малых значениях произведения ip эффективность низка, т. е. малы как равновесно-стационарная концентрация окиси азота (в процентах по объему), достигаемая при большем времени реакции, так и энергетический выход продукта. При увеличении, например, давления при постоянной силе тока равновесно-стационарный процент окиси азота возрастает первоначально приблизительно линейно, а затем проходит через максимум. Одновременно с увеличением эффективности разряда в отношении реакции окисления азота при повышении давления происходят существенные изменения во внешнем виде разряда и спектральном составе его излучения, изучавшемся ранее в работах Н. И. Кобозева, С. С. Васильева, Е. Н. Еремина, К. С. Богомолова [2, 4], а также К. Н. Мочалова [5], Бринэ, Зигриста и Суца [6] и др.

В соответствии с прежними наблюдениями [3] отметим, что неэффективная форма разряда при низком давлении (~10 мм) и силах тока порядка 100—200 mA имеет желтоватую окраску*, вызываемую значительной интенсивностью первой положительной группы азота. По мере увеличения давления разряд становится фиолетово-розовым, что связано с увеличением интенсивности второй положительной группы.

Далее, область фиолетово-розового свечения сужается, а вокруг него появляется диффузное желто-зеленое свечение, имеющее спектр, близкий к сплошному, с максимумом интенсивности в желто-зеленой области. Затем объем желто-зеленого свечения уменьшается, интенсивность его увеличивается, а фиолетово-розовая окраска центральной части разряда белеет, причем в спектре появляются полосы кислорода. При давлении порядка атмосферного центральная часть разряда имеет голубовато-белое свечение и окружена сравнительно узкой областью желто-зеленого свечения, к которому в этих условиях примешивается беловатый оттенок.

Таким образом, желто-зеленое излучение появляется лишь при условиях, когда образование окиси азота значительно, и полностью отсутствует, если условия неблагоприятны для эффективного протекания реакции окисления азота. Это дало основание интерпретировать в прежних работах [2, 4] желто-зеленое излучение как хемилюминесценцию реакции образования окиси азота.

Описываемое излучение отличается по условиям своего возникновения от так называемого «послесвечения кислорода», обнаруженного еще Страттом [7] и изучавшегося позже Стоддардом [8], Шпильманом и Родебушем [9]. Основное различие состоит в том, что «послесвечение кислорода» наблюдалось при давлениях порядка 1 мм, тогда как описываемое свечение относится к сотням миллиметров рт. ст. В то же время описываемое излучение имеет ряд общих черт с «послесвечением кислорода»: оно так же,

* Описываемые наблюдения относятся к кварцевой трубке, изображенной рис. 2, и разряду обычного переменного тока.

как и последнее, может быть наблюдаемо вне зоны разряда, т. е. также в послесвечении, оба излучения имеют диффузный характер и максимум интенсивности в желто-зеленой области.

На основании сказанного было решено подвергнуть желто-зеленое излучение, возникающее при окислении азота в электрическом разряде, более детальному изучению.

Экспериментальная часть

В первую очередь, была изучена длительность желто-зеленого послесвечения. Опыты проводились с кварцевыми разрядными трубками, одна из которых (трубка № 3) схематически показана в своей главной части на рис. 1.

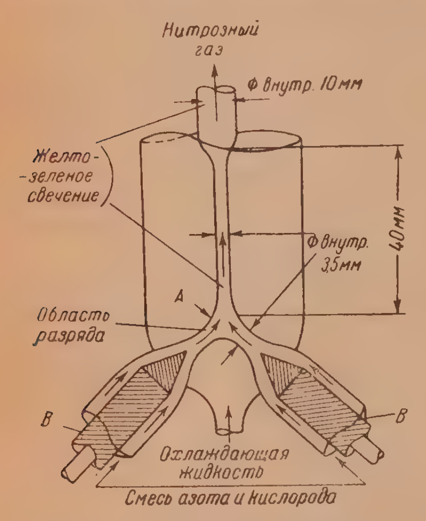


Рис. 1. *А* — кварцевая разрядная трубка № 3, *В* — медные электроды с охлаждением; расстояние между электродами 30 мм

Вторая трубка отличалась вертикальным расположением электродов и несколько меньшими диаметрами (3 мм вместо 3,5) разрядной и отводной части. При горящем разряде* и протоке воздуха через трубку в отростке, отводящем газ из зоны разряда, можно наблюдать интенсивное желто-зеленое свечение, ясно видимое при дневном свете и постепенно слабеющее с удалением от зоны разряда. Результаты опытов, состоявших в непосредственном измерении длины светящейся зоны при разных условиях, приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что протяженность свечения достигала в условиях наших опытов 150 мм. Зная протяженность свечения, можно рассчитать его длительность. К сожалению, однако, эти расчеты затруднены неопределенностью значения температуры газа, выходящего из разряда. Приближенно оценив температуры с точностью, вероятно, до нескольких сот граду-

Таблица 1

Длительность желто-зеленого послесвечения при разряде в воздухе. Сила тока 175 mA

№ трубки	p, мм рт. ст.	Скорость потока воздуха v, л/час	Мощность разряда W, ватт	Объемный % NO,	Длина ж-з послесвечения l, мм	Принятая температура газа, °C	Длительность послесвечения τ, сек.
3	400	512	247	0,95	70—80	1000	$2{,}5\cdot10^{-3}$
3	200	516	201	0,67	110—120	900	$2{,}7\cdot10^{-3}$
3	200	107	232	2,61	60—70	900	$4{,}8\cdot10^{-3}$
3	50	55,8	121	0,92	110	700	$7{,}0\cdot10^{-3}$
3	400	54,1	218	3,01	Мала	1000	—
3	200	113,5	205	2,27	80	900	$6{,}8\cdot10^{-3}$
2	300	674	284	0,95	90	950	$1{,}8\cdot10^{-3}$
2	100	233	207	1,08	100	800	$2{,}3\cdot10^{-3}$
2	100	264	209	0,49	150	800	$3{,}5\cdot10^{-3}$
2	100	331	231	1,32	90	800	$1{,}5\cdot10^{-3}$
2	100	183	230	2,09	70—75	600	$2{,}1\cdot10^{-3}$

* Разряд питался обычным переменным током от двух трансформаторов на 115/15000 V, 1 kVA.

сов на основании наших прежних измерений [1], мы приводим в последнем столбце табл. 1 значения длительности послесвечения, правильные, повидимому, по порядку величины. Очевидно, что она значительна, составляя 10^{-2}—10^{-3} сек.

Как это следует из табл. 1, на основании имеющихся данных, повидимому, трудно установить какую-либо закономерную связь между условиями эксперимента, например давлением, и длительностью послесвечения. К этому вопросу мы еще вернемся позже.

Вторая часть работы посвящена изучению интенсивности желто-зеленого излучения в зависимости от условий проведения опыта.

Работа проводилась с кварцевой разрядной трубкой № 1 (рис. 2), установленной на оптической линейке, у концов которой были расположены трехпризменный спектрограф Цейсса со стеклянной оптикой и кварцевый спектрограф* Хильгера (средняя модель). Оптические стекла трубки припаяны. Шлифы смазаны неорганической смазкой на основе фосфорной и борной кислот. Кроме того, на линейке помещались: приспособление для получения железной дуги, лампа накаливания с плоской вольфрамовой лентой**, линза для проектирования изображения разряда на щель спектрографа, диск с рядом диафрагм, служивших для ослабления света нормальной лампы, и затвор. При определении относительной интенсивности излучения разряда была принята следующая процедура. На одну пластинку снимались с одной и той же экспозицией спектры разряда и спектр излучения нормальной лампы, надлежаще ослабленного при помощи диафрагмы и пропущенного через ослабитель со ступенями следующей пропускательной способности: 100, 64, 51, 42, 30, 20, 13, и 9 и 100%.

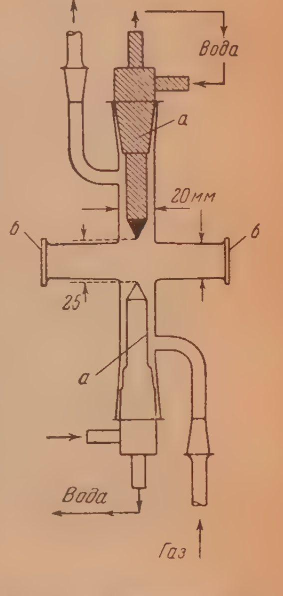


Рис. 2. Кварцевая разрядная трубка № 1 для спектроскопических исследований: *а* —медные, охлаждаемые водой электроды, *б* — кварцевые оптические стекла

Далее, по микрофотограммам*** для лампы накаливания строились для разных длин волн графические зависимости разности между показанием, отвечающим почернению в данном участке спектра, от пропускательной способности ступенчатого ослабителя, т. е. от относительной интенсивности спектра лампы. Получавшиеся таким образом кривые почернения имели прямолинейный участок, и если разности показаний, соответствующие уже спектрам разряда, также попадали на этот участок, съемка считалась удовлетворительной.

В этом случае сравнение разностей показаний для спектров разряда с кривой почернения давало возможность непосредственно определить относительную интенсивность излучения разряда при данной длине волны. В противном случае съемку повторяли при другом отверстии диафрагмы и другой экспозиции.

Воздух, поступавший в разрядную трубку, очищали и осушали в колонках со щелочью, силикагелем и алюмогелем. Азот из баллона проходил дополнительно контактную трубку, нагретую до 280°С. с силикагелем, покрытым медью.

---

* Кварцевый спектрограф не использовался в описываемой здесь части работы.
** Распределение интенсивности излучения нормальной лампы определено для разных сил тока.
*** Применялся микрофотометр с автоматической регистрацией.

Окись азота получали путем вливания по каплям 30% раствора нитрита натрия в смесь концентрированной серной кислоты с закисным сернокислым железом.

Помимо всякого рода кранов, манометров, реометров, газовых часов и форвакуумного насоса, установка содержала газовую пипетку, позволявшую анализировать газ, прошедший трубку, на содержание окиси азота.

При проведении опытов сначала было установлено, что в чистых азоте и кислороде желто-зеленое свечение вокруг разряда не появляется ни при каких условиях. Об этом свидетельствует, например, рис. 3, на котором в случае азота видна четкая структура первой положительной группы, а в случае воздуха очевидно наложение сплошного излучения.

Почти незаметно желто-зеленое свечение и в азоте, содержащем несколько процентов (2—3) кислорода.

В дальнейшем исследовалась интенсивность желто-зеленого излучения в зависимости от условий образования и разложения окиси азота в разряде. Для этой цели была предварительно изучена кинетика образования окиси азота в разряде в трубке № 1 (рис. 2), через которую с разными скоростями пропускали воздух. Опыты (табл. 2) проводились при давлении 150 мм

Таблица 2

Результаты опытов по образованию окиси азота в разряде. Трубка № 1 (рис. 2) $p = 150$ мм рт. ст. Исходный газ — воздух

I, mA	v, л/час	% NO	Кинетические константы: k_1 см³/час	Кинетические константы: $\frac{k_0}{100}$ см³ NO/час
120	7,0	4,70	—	—
120	17,0	3,84	28800	1353
120	42,6	2,04	24200	1137
120	83,2	1,30	26800	1260
	Среднее		26600	1250
240	7,0	4,90	—	—
240	17,0	4,70	—	—
240	42,5	3,42	50500	2474
240	83,2	2,10	46500	2280
240	100	1,78	45000	2205
	Среднее		47330	2319

рт. ст. и двух силах тока — 120—240 mA. Из определенных при разных скоростях протока воздуха концентраций окиси азота рассчитывались константы образования (k_0) и разложения (k_1) окиси азота. При этом использован метод кинетической обработки реакций в электрических разрядах, предложенный С. С. Васильевым, Н. И. Кобозевым и Е. Н. Ереминым [10]. Отсылая за подробностями к этой статье, напомним здесь, что вычисляемые константы имеют физический смысл и размерность, отличные от таковых для обычных констант химической кинетики. Именно, если скорость протока газа выражена в см³/час, $k_0/100$ представляет собой количество окиси азота в см³, образующееся в данном типе разряда в те-

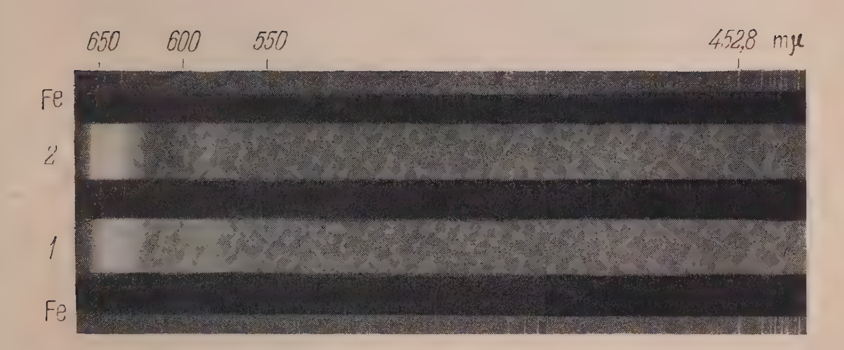


Рис. 3. *1* — спектр воздуха и *2* — азота на участке 640—550 mμ

чение 1 часа. Константа разложения k_1 равна скорости протока газа ($см^3$/час), при которой концентрация окиси азота, первоначально добавленной к газу, уменьшается, если образование отсутствует, в e раз. Она также численно равна количеству окиси азота в $см^3$, разлагающемуся в разряде при очень большой скорости протока, если начальная концентрация окиси азота составляет 100%. Как показали А. Л. Шнеерсон и С. С. Васильев [11], интегрирование основного дифференциального уравнения (см. [10])

$$\frac{d\,(\%\,NO)}{dt} = k_0 - k_1\,(\%\,NO)$$

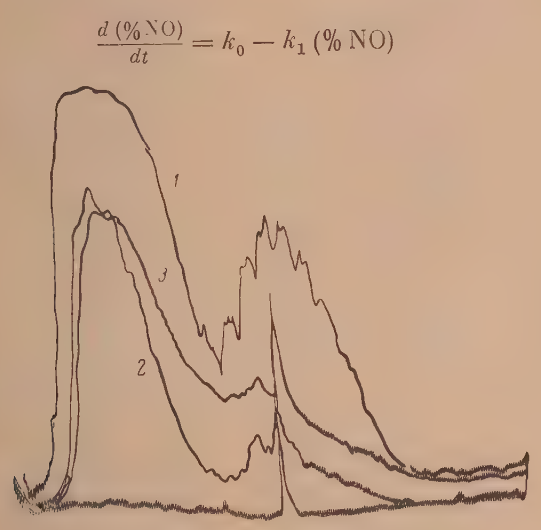


Рис. 4. Микрофотограммы спектров на участке 640—550 mμ. Сила тока 120 mA. *1* — азот; *2* — азот + 3% O_2, *3* — воздух

приводит при условии, что начальная концентрация окиси азота $(\%NO)_0$ снижается при прохождении через разряд до значения (% NO), к соотношению:

$$\%\,NO = \frac{k_0}{k_1}\left(1 - e^{-k_1/v}\right) + (\%\,NO)_0\, e^{-k_1/v},$$

где v — скорость протока газа. Следовательно, можно считать, что изменение концентрации окиси азота в разряде происходит вследствие сложения двух независимых процессов, т. е., с одной стороны, образования окиси азота из воздуха, сопровождающегося разложением, и, с другой стороны, разложения первоначально добавленной окиси азота. Поэтому, во-первых, количество окиси азота, образующееся за час в разряде данной характеристики*, не зависит от скорости протока газа и количества первоначально добавленной окиси азота** и всегда равно $k_0/100$ $см^3$. Во-вторых, зная начальную и конечную концентрации NO, можно вычислить общее количество разложившейся окиси азота.

При избранной нами методике изучения природы желто-зеленого свечения имеется та трудность, что на спектр этого свечения налагаются полосы первой положительной группы азота. Однако ее интенсивность, относительно большая в чистом азоте (см. микрофотограмму *1****, рис. 4),

* Сила тока, напряжение и мощность постоянны.

** Если, конечно, последнее не слишком велико.

*** Разность ординат для высокого пика на микрофотограмме *1* попадает, вследствие слишком большой экспозиции, за пределы прямолинейного участка кривой почернения, поэтому высота пика не характеризует интенсивности данного участка спектра в чистом азоте, на самом деле значительно бóльшую.

Таблица 3

Влияние окиси азота на интенсивность спектра воздуха в интервале длин волн 640,0—565,0 mμ
Давление 150 мм рт. ст., трубка № 1 (рис. 2)

№ опытов	№ рисунков	Газ	I mA	v, л/час	% NO в конечном газе	$\frac{k_1}{100}$, см³/час	$\frac{k_0}{100}$, см³NO/час	Кол. разложившейся NO см³/час: образовавшейся	добавленной	сумма	Интенсивность спектра у длины волны (mμ) (условные единицы): 643,0	623,0	613,0	586,0	565,0
1	5	Воздух	120	7,0	4,70	26600	1250	169	—	169	19	14	11	19	20
2	5	57,5% N_2 + 42,5% NO . . .	120	7,0	10,20	—	—	—	2261	2261	40	35	36	42	43
3	6	Воздух	120	83,2	1,30	26600	1250	169	—	169	22	11	9	16	—
4	6	Воздух + 2,07% NO	120	83,2	3,05	26600	1250	169	266	435	31	22	21	33	26
5	6	Воздух + 4,65% NO	120	83,2	5,38	26600	1250	169	474	643	32	24	23	35	28
6	6	Воздух + 7,65% NO	120	83,2	—	26600	1250	169	—	—	33	25	25	35	32
7	7	Воздух	240	83,2	2,10	47330	2319	572	—	572	37	30	30	43	35
8	7	Воздух + 2,07% NO	240	83,2	3,26	47330	2319	572	757	1329	40	34	33	50	41
9	7	Воздух + 4,65% NO	240	83,2	5,09	47330	2319	572	1381	1953	42	36	37	56	47
10	7	Воздух + 7,65% NO	240	83,2	6,90	47330	2319	572	2371	2943	49	41	41	65	56

резко уменьшается при добавлении уже 3% кислорода (микрофотограмма *2*, рис. 4). Микрофотограмма *3* на рис. 4, относящаяся к воздуху, показывает вновь увеличение интенсивности, происходящее уже вследствие появления желто-зеленого свечения. Таким образом, при работе с воздухом мы измеряли суммарную интенсивность значительно ослабленной первой положительной группы азота и желто-зеленого излучения.

Имея в виду сказанное выше, попытаемся ответить на вопрос — можно ли приписать жело-зеленое сплошное излучение реакциям образования или разложения окиси азота. Обратимся к табл. 3, в которой, наряду с некоторыми данными для воздуха из табл. 2, приведены результаты опытов со смесями азота с окисью азота и воздуха с различными количествами NO*. В этой же таблице приведены относительные интенсивности излучения нескольких длин волн в интервале 640,0—565,0 mμ.

Интенсивности получены из микрофотограмм, приведенных на рис. 5, 6 и 7.

Из данных табл. 3 следует, что возникновение желто-зеленого излучения безусловно связано с присутствием окиси азота в зоне разряда, однако не связано с ее образованием, так как, во-первых, интенсивность излучения в смеси 57,5% N_2 и 42,5% NO, при которой образо-

* Количество разложившейся добавленной окиси азота рассчитывалось из данных анализа по формуле

$$\frac{(\%\ NO)_0 - (\%\ NO - \%\ NO_B)}{100}\ v,$$

где % NO_B — концентрация окиси азота, образующаяся при разряде в воздухе. При расчете по кинетической формуле

$$\frac{(\%\ NO)_0(1 - e - k_1/v)v}{100}$$

хорошие согласия данных получаются лишь для 240 mA. Расхождение при 120 mA объясняется плохим перемешиванием газа в зоне разряда малой интенсивности.

вание практически отсутствует, вдвое и больше превышает интенсивность в воздухе (опыты 1 и 2). Во-вторых, из двух серий опытов (3—6 и 7—10), проведенных при силах тока 120 и 240 mA с воздухом, содержащим окись азота или без нее, ясно, что хотя количество образующейся окиси азота остается в пределах серии постоянным, интенсивность заметно возрастает.

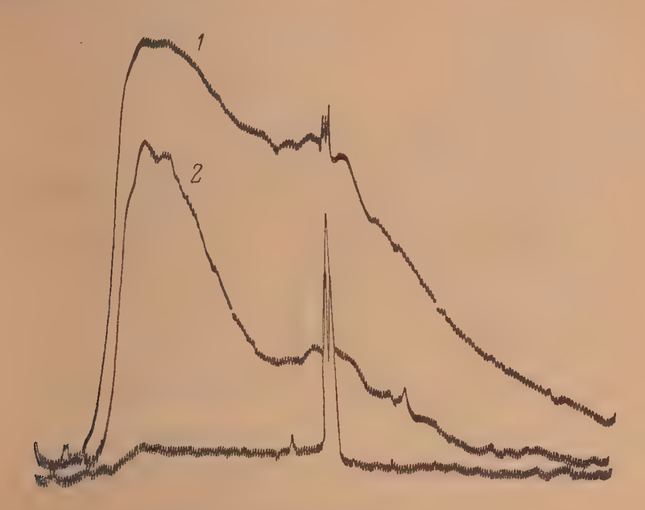


Рис. 5. Микрофотограммы спектров на участке 640—550 mμ. Сила тока 120 mA. *1* —смесь 57,5% N_2+42,5% NO; *2* — воздух

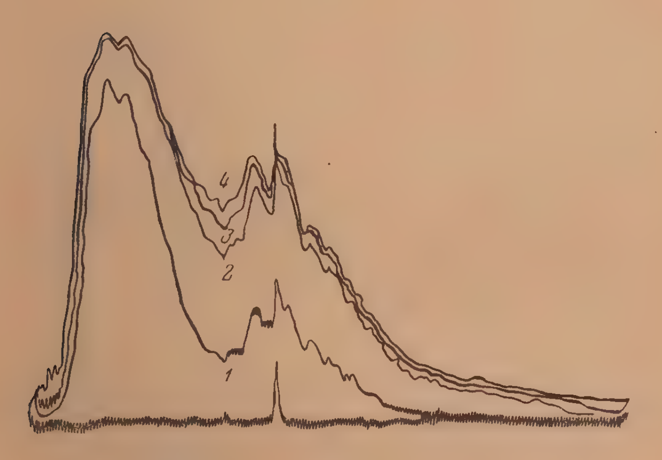


Рис. 6. Микрофотограммы спектров на участке 640—550 mμ. Сила тока 120 mA. *1* — воздух; *2* —воздух + 2,07% NO; *3* — воздух + 4,65% NO; *4* — воздух + 7,65% NO

Дополнительное указание на отсутствие связи между желто-зеленым излучением и процессом образования окиси азота дает рис. 8, на котором показано распределение интенсивности в области 570,0—635,8 mμ.

Если бы такая связь имела место, то трудно было бы объяснить практическое совпадение кривых для воздуха и для смеси 57, 5% N_2 и 42,5% NO, в которой образование окиси азота во всяком случае несравненно меньше, чем в воздухе.

Желто-зеленое излучение непосредственно не связано, очевидно, и с процессом разложения окиси азота, так как в этом случае можно было бы ожидать пропорциональность между количеством разлагающейся

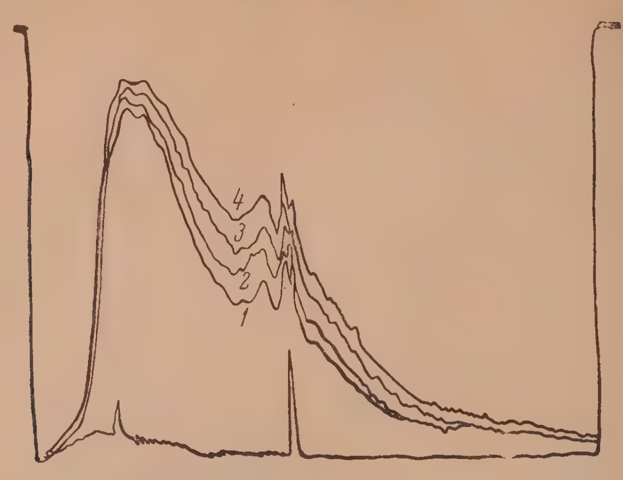


Рис. 7. Микрофотограммы спектров на участке 640—550 mμ. Сила тока 240 mA. *1* — воздух; *2* — воздух + 2,07% NO; *3* — воздух + 4,65% NO; *4* — воздух + 7,65% NO

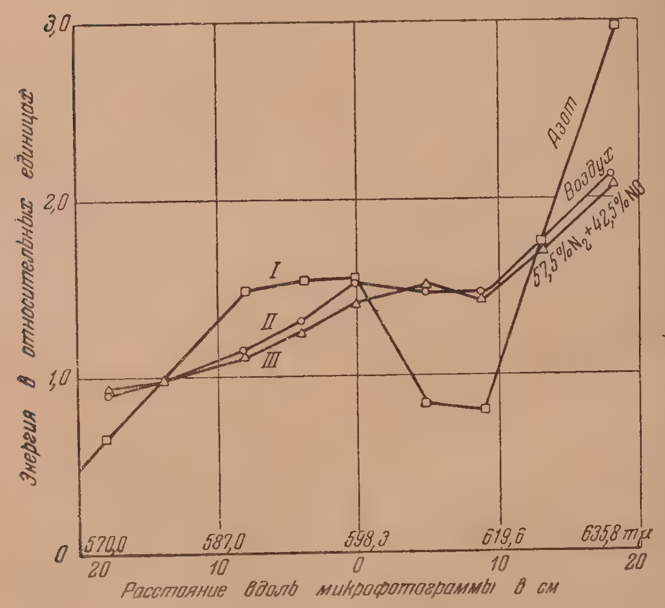


Рис. 8. Распределение энергии в спектре. Давление 150 мл рт. ст. *I* и *III* — сила тока 120 mA; *II* — сила тока 240 mA

NO и интенсивностью излучения, чего на самом деле нет. Так, в опытах № 1 и 2 количество разложившейся окиси азота изменяется в 13,6 раза, тогда как интенсивность желто-зеленого излучения увеличивается всего лишь в 2—3 раза. Подобное же несоответствие имеет место и в сериях опытов № 3—6 и 7—10. Например, в опытах № 4—5 и 7—8 количества разложив-

шейся окиси азота увеличиваются соответственно в 1,48 и 2,32 раза, а интенсивность меняется лишь незначительно.

В связи с изложенным остается допустить, что желто-зеленое свечение, возникающее в периферических частях разряда в воздухе или азото-кислородных смесях при достаточно высоких давлениях имеет ту же природу, что и «послесвечение кислорода», упоминавшееся ранее. Последнее же, как показал Гейдон [12], является хемилюминесценцией реакции окисления окиси азота атомарным кислородом, т. е. связано с процессом, обратным фотодиссоциации NO_2:

$$NO + O^{\bullet} = NO_2 + h\nu. \tag{1}$$

Согласно тому же автору, возникающее при этой реакции свечение аналогично желто-зеленому излучению пламен, например окиси углерода или метана, появляющемуся при добавлении в пламя окиси азота. Гейдон предложил использовать это явление для определения концентрации атомов кислорода в пламени, а Л. В. Кармилова и В. Н. Кондратьев [13] придали методу количественный характер. Их измерения привели к заключению о том, что в горячем пламени $CO + O_2$ при общем атмосферном давлении парциальное давление атомов кислорода может достигать 62 мм.

Мы качественно сравнили свечение, возникающее при окислении азота в разряде, со свечением, появляющимся в периферических частях пламени обычной газовой горелки при добавлении к светильному газу окиси азота, и убедились в полной идентичности обоих. Это также подтверждает происхождение изучаемого свечения по реакции (1). В пользу того же предположения говорит и следующее визуальное наблюдение. При добавлении к воздуху, поступающему в разрядную трубку, небольших количеств окиси азота имеет место не только увеличение интенсивности спектра, фиксированное в табл. 3, но и резкое (видимое глазом) сокращение диаметра желто-зеленого облака, окружающего центральную часть разряда. Это несомненно следует истолковывать в том смысле, что атомы кислорода, диффундирующие из центральной части разряда, полностью потребляются при повышенной концентрации окиси азота на меньшем участке пути.

На основании изложенного выше, природу изучаемого желто-зеленого свечения можно считать установленной, а это, в свою очередь, открывает путь для определения концентрации атомов кислорода при разряде в воздухе, для чего, повидимому, необходимы измерения абсолютной интенсивности излучения, нами в этой работе не определявшейся. Можно, казалось бы, попытаться определить концентрацию атомов кислорода на выходе из разряда по длительности послесвечения, приведенной в табл. 1.

Однако здесь мы сталкиваемся с трудностями, связанными с незнанием температуры и наложением на основной гомогенный процесс поверхностных реакций, протекающих в узкой отводной трубке. Возможно, что именно с такого рода сочетанием разнородных процессов связано отсутствие заметной связи между длительностью послесвечения и давлением, явствующее из табл. 1.

Полученные результаты свидетельствуют, во всяком случае, о том, что концентрации атомов кислорода при разряде в воздухе при условиях, обычных для проведения реакции окисления азота, достигают весьма ощутимых значений. Судя по интенсивности желто-зеленого свечения, эти значения, вероятно, больше соответствующих величин в горячих пламенах, т. е. достигают десятка и более объемных процентов.

Но если это так, то возникает вопрос — не имеют ли атомы кислорода существенного значения в процессе образования окиси азота в разряде. Положительный ответ на него дается в работе [1] одного из нас.

Далее возникает вопрос о механизме возникновения атомов кислорода при разряде в воздухе. В связи с этим мы хотели бы указать на следующую возможность. При обсуждении рис. 4 мы уже указывали на весьма

сильное тушение первой положительной группы азота кислородом. В той области спектра, однако, количественное исследование тушащего действия кислорода затруднено наложением хемилюминесценции реакции окисления окиси азота. В области второй положительной группы азота указанное затруднение в значительной мере ослаблено, и тушащее действие кислорода можно количественно оценить.

На рис. 9 представлены микрофотограммы спектра азота в чистом азоте, полученного со ступенчатым ослабителем, и неослабленного спектра азота в воздухе. Как легко видеть, например, по канту 380, 49 mμ, интенсивность спектра в воздухе составляет лишь около 5—6% интенсивности азота.

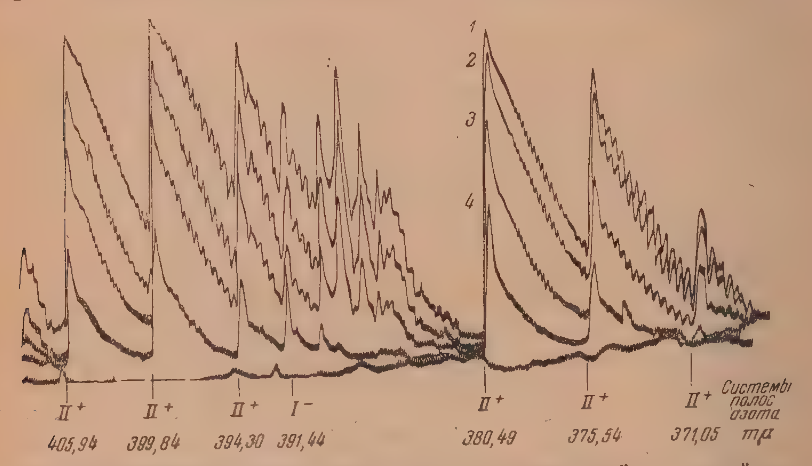


Рис. 9. Микрофотограммы полос второй положительной и первой отрицательной групп азота в чистом азоте и в воздухе при 75 мм рт. ст. и 120 mA: *1*—13%, *3*—9% интенсивности чистого азота, *4* — воздух

В связи со сказанным возникает представление о механизме образования атомов кислорода, связанном с процессом тушения возбужденных состояний молекулы азота:

$$O_2 + N_2' \rightarrow 2O + N_2, \qquad (2)$$

где N_2' — состояния $C^3\Pi$, $B^3\Pi$, а возможно также и $A^3\Sigma$ с энергиями, соответственно равными 13,0; 9,35 и 8,18 eV, т. е. избытками, достаточными для диссоциации кислорода (5,08 eV). Укажем в заключение, что такой процесс является крайним случаем превращения электронного возбуждения одной молекулы в колебательное возбуждение другой, предусматриваемого теорией энергетического катализа Н. И. Кобозева, С. С. Васильева и Е. Н. Еремина [2, 4].

Выводы

1. Изучено желто-зеленое свечение. возникающее в периферических частях разряда в воздухе или смесях азота с кислородом при относительно высоких давлениях. Показано, что длительность свечения равна 10^{-2}—10^{-3} сек.

2. Измерение зависимости интенсивности спектра разряда в области 640—550 mμ от состава газа (57,5% N_2 + 42,5% NO, воздух + 2,07; 4,65 и 7,65% NO), а также сопоставление полученных данных с количествами образующейся и разлагающейся окиси азота привело к выводу, что возникновение желто-зеленого свечения не связано непосредственно ни

с процессом образования, ни с процессом разложения окиси азота. Однако это свечение несомненно связано с присутствием окиси азота в разряде и происходит по тому же механизму, что и «послесвечение кислорода» при низких давлениях и желто-зеленое свечение в пламенах, содержащих окись азота,[12] т. е. при реакции

$$NO + O = NO_2 + h\nu.$$

3. В связи с наблюденным сильным тушением первой положительной и второй положительной групп азота кислородом высказано предположение об образовании атомов кислорода в разряде в азото-кислородных смесях, вследствие процесса

$$O_2 + N_2' = 2O + N_2,$$

где N_2' — состояния $C^3\Pi$, $B^3\Pi$, а возможно также и $A^3\Sigma$.

Поступила
7.XII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Еремин и Б. Г. Людковская, Тр. ГИАП, вып. 2, 1951.
2. Е. Н. Еремин, С. С. Васильев и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 8, 814, 1936; 9, 48, 1937.
3. Е. Н. Еремин, К. С. Богомолов, С. С. Васильев и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 11, 33, 1938.
4. Н. И. Кобозев, С. С. Васильев, Е. Н. Еремин, Журн. физ. химии, 10, 544, 1937; 11, 45, 1938.
5. К. Н. Мочалов, ДАН, 67, 241, 1949.
6. E. Briner, B. Siegrist et B. Susz, Helv. Chim. Acta, 21, 134, 1938.
7. R. J. Strutt, Proc. Phys. Soc., 23, 66, 1910.
8. Stoddard, Proc. Roy. Soc. (L). A 147, 464, 1934.
9. M. L. Spealman a. W. H. Rodebush, Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 1474, 1935.
10. С. С. Васильев, Н. И. Кобозев и Е. Н. Еремин, Журн. физ. химии, 7, 1, 1936.
11. А. Л. Шнеерсон и С. С. Васильев, Журн. физ. химии, 13, 1249, 1939.
12. A. G. Gaydon, Proc. Roy. Soc., 183, 211, 1944.
13. Л. В. Кармилова и В. Н. Кондратьев, Журн. физ. химии, 25, 312, 1951.

К ТЕОРИИ САМОУСКОРЯЮЩИХСЯ РЕАКЦИЙ

С. В. Горбачев

В 1901—1904 гг. Н. А. Шиловым [1] были предприняты обширные исследования сопряженных реакций. Как известно, сопряженные реакции протекают по схеме:

$$A + B \to C, \tag{1}$$

$$A + D \to E. \tag{2}$$

Для сопряженных реакций характерно, что течение одной реакции, например (2), вызывает течение другой реакции, например (1). Это влияние одной реакции на другую Н. А. Шилов называл химической индукцией. В ходе этих исследований Н. А. Шилов открыл и исследовал новый класс реакций, при которых имеет место химическая самоиндукция. Для этих реакций характерно то, что реакция по мере ее течения не замедляется, а ускоряется, проходит через максимум скорости и только после этого замедляется. Н. А. Шиловым было дано уравнение для скорости самоускоряющихся реакций, дана схема процесса, приводящего к самоускорению, дано уравнение в дифференциальной и проинтегрированной форме и дано экспериментальное подтверждение этих уравнений. Позднее из области самоускоряющихся реакций, открытых Н. А. Шиловым, особенно широко были исследованы цепные реакции.

Идеи Н. А. Шилова о природе самоускоряющихся реакций были применены Нернстом (1916 г.) к объяснению механизма фотохимической реакции между водородом и хлором.

К ряду объектов идеи Н. А. Шилова были применены в работах Боденштейна. Обширные исследования самоускоряющихся реакций были выполнены Е. И. Орловым [2] (1912) и Е. И. Шпитальским. Цепной механизм взрывных газовых реакций был установлен в 1915 г. Д. В. Алексеевым [3], который показал, что промежуточными активными продуктами взрывных реакций могут быть свободные атомы и радикалы.

В 1923 г. Христиансеном и Крамерсом было предложено уравнение для скорости самоускоряющихся реакций. С 1926 г. систематическим исследованием цепных реакций начинают заниматься Н. Н. Семенов [4] и Хиншельвуд. Н. Н. Семеновым выдвинута и широко развита теория разветвляющихся цепей, обнаружено и объяснено существование пределов воспламенения в газовых смесях под различными давлениями. В работах сотрудников Н. Н. Семенова изучен широкий круг химических реакций, имеющих природу самоускоряющихся реакций.

Теория самоускоряющихся реакций разрабатывалась также Н. С. Акуловым (1940) [5]. Им значительно развита общая теория самоускоряющихся реакций и успешно разрешены некоторые практически важные задачи химической кинетики. Уважения и признательности заслужили труды Н. С. Акулова по анализу и пропаганде идей Н. А. Шилова и Д. В. Алексеева.

Вывод уравнения Шилова для самоускоряющихся реакций

Согласно Н. А. Шилову [6], схему самоускоряющихся реакций можно представить следующим образом. Положим, что речь идет о реакции,

химическая формула которой имеет вид:

$$A \to B.$$

Если эта реакция протекает как самоускоряющаяся, ее механизм можно представить сочетанием следующих процессов:

$$A + C \to B + C^{**}, \quad (1)$$

$$C^{**} + C \to C^{*} + C, \quad (2)$$

$$C^{*} + A \to B + C^{**}, \quad (3)$$

$$C^{**} + C \to C^{*} + C,$$

$$C^{*} + A \to B + C^{**} \text{ и т. д.}$$

В самоускоряющейся реакции принимают участие некоторые молекулы среды C. При химическом превращении $A \to B$ молекулы C принимают на себя избыточную энергию химической реакции и переходят в состояние C^{**}, которое мы будем называть сверхактивным. Это название применяется не в том смысле, что эти молекулы еще более активны, чем C^{*}, но в том смысле, что для перехода в активные молекулы C должен иметь место следующий обмен энергией или химическое превращение. При столкновении сверхактивных молекул C^{**} с неактивными молекулами среды C образуются химически активные частицы C^{*}. Подобные явления особенно наглядно выступают при синтезе в электрическом разряде [7, 8]. Быстро двигающиеся электроны и ионы химически неактивны. Только после соударений с молекулами газа и отдачи части энергии они создают химически активные частицы. Химически активные частицы C^{*}, воздействуя на молекулы исходного вещества A, заставляют их реагировать и переходить в молекулы продукта реакции B. При этом опять освобождается избыточная энергия и образуются молекулы C^{**}.

Процессы (2) и (3) повторяются, и образуется то, что принято называть цепной реакцией.

Обратимся к количественному выражению приведенной схемы самоускоряющихся реакций. Скорость первой реакции выразится следующим уравнением:

$$-\frac{d[A]}{dz} = K_1 [A][C], \quad (4)$$

здесь z обозначает время.

Скорость процесса (2) в тысячи раз превосходит скорость обычных химических реакций. Известно, что общее число соударений между молекулами в тысячи раз превосходит число химически эффективных соударений Поэтому процесс (2) можно считать протекающим практически мгновенно. Это значит, что процесс (2) быстро доходит до состояния равновесия. Поэтому

$$\frac{[C^{**}]}{[C^{*}]} = K_p, \quad (5)$$

где K_p обозначает константу соответствующего равновесия.

Скорость третьего процесса выразится следующим уравнением:

$$-\frac{d[A]}{dz} = K_3 [C^{*}][A] = \frac{K_3}{K_p} [A][C^{**}]. \quad (6)$$

Тем самым превращение исходного вещества A в продукт реакции B осуществляется по двум руслам (1) и (3). Поэтому суммарный эффект

реакции будет выражаться по уравнениям (4) и (6)

$$-\frac{d[A]}{dz} = K_1[A][C] + \frac{K_3}{K_p}[A][C^{**}].$$

Учитывая, что по уравнению реакции (1) $[C^{**}] = [B]$, получим

$$-\frac{d[A]}{dz} = K_1[A][C] + \frac{K_3}{K_p}[A][B]. \qquad (7)$$

Чтобы привести полученное уравнение к известному и привычному виду уравнения Шилова, введем следующие обозначения. Обозначим концентрацию продукта реакции $x = [B]$. Концентрацию исходного вещества обозначим $A - x = [A]$. Тем самым $A = [A]_{исх}$. Тогда уравнение (7) получит следующий вид:

$$\frac{dx}{dz} = K_1[A - x][C] + \frac{K_3}{K_p}(A - x)x. \qquad (8)$$

Вынесем за скобки $\frac{K_3}{K_p}$ и множитель $(A - x)$

$$\frac{dx}{dz} = \frac{K_3}{K_p}(A - x)\left(\frac{K_1 K_p}{K_3}\right)[C] + x. \qquad (9)$$

Обозначим

$$\frac{K_1 K_p}{K_3}[C] = B; \quad \frac{K_3}{K_p} = K. \qquad (10)$$

Тогда

$$\frac{dx}{dz} = K(A - x)(B + x). \qquad (11)$$

Это и есть уравнение Н. А. Шилова в его обычном виде.

Н. А. Шилов обращает внимание на то, что таким же уравнением выражается кинетика автокаталитических реакций, не являющихся типичными самоускоряющимися реакциями. Напишем схему автокаталитической

$$A + C \rightarrow B + C^*, \qquad (12)$$

$$C^* + A \rightarrow B + C^*. \qquad (13)$$

Скорость первой реакции выражается следующим уравнением:

$$\frac{dx}{dz} = K_1[A][C] = K_1(A - x)[C]. \qquad (14)$$

Скорость второй реакции выражается уравнением

$$\frac{dx}{dz} = K_2[C^*][A] = K_2 x(A - x). \qquad (15)$$

Суммарная скорость реакции равняется

$$\frac{dx}{dz} = K_1(A - x)[C] + K_2 x(A - x) = K_2(A - x)\left(\frac{K_1}{K_2}[C] + x\right). \qquad (16)$$

Вводим обозначения

$$\frac{K_1}{K_2}[C] = B; \quad K_2 = K. \qquad (17)$$

Отсюда получаем уравнение, формально совпадающее с уравнением Н. А. Шилова (11). Но смысл констант этого уравнения, даваемый уравнениями (17), отличается от смысла констант уравнения настоящей самоускоряющейся реакции, даваемого уравнениями (10).

Определение констант уравнения Шилова

Вид зависимости скорости реакции $\frac{dx}{dz}$ от концентрации веществ в ходе самой реакции показан на рис. 1. На рисунке показано изменение скорости при различных значениях постоянной B. Легко заметить, что характерное для самоускоряющихся реакций повышение скорости в ходе реакции имеет место только при малых значениях $B<1$. Но и при больших значениях B характер изменения скорости существенно отличается от обычных замедляющихся реакций (на рис 1 обозначен прямой пунктирной линией).

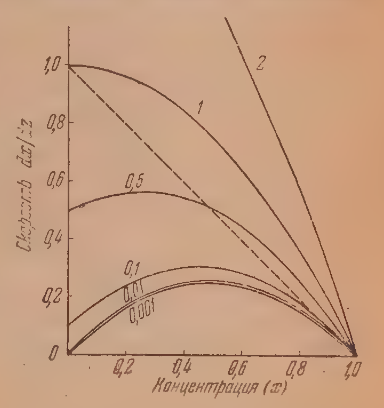


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от концентрации по уравнению Н. А. Шилова (11) при разных значениях константы B этого уравнения. Для сравнения пунктиром показано изменение скорости при обычной мономолекулярной реакции

Положение максимума скорости реакции определяется дифференцированием уравнения (11)

$$\frac{d\left(\frac{dx}{dz}\right)}{dx}=0.$$

Отсюда получается выражение для концентрации x, при которой скорость реакции оказывается максимальной

$$x_{\max}=\frac{A-B}{2}. \qquad (18)$$

Поскольку для характерных самоускоряющихся реакций величина B обычно оказывается очень малой, то приближенно для таких реакций можно принять, что

$$x_{\max}\approx\frac{A}{2}. \qquad (19)$$

Подставляя в уравнение Шилова (11) выражение (18) для концентрации $x_{\max}$, при которой достигается максимальная скорость, можно подсчитать величину максимальной скорости реакции

$$\left(\frac{dx}{dz}\right)_{\text{макс.}}=\frac{K}{4}(A+B)^2. \qquad (20)$$

Уравнение Шилова (11) легко интегрируется при помощи разложения на элементарные дроби. После интегрирования оно получает следующий вид:

$$Kz=\frac{1}{A+B}\ln\frac{A(B+x)}{B(A-x)}. \qquad (21)$$

Вид зависимости концентрации продукта реакции x от времени z, даваемой этим уравнением, показан на рис. 2. На рисунке показан ход реакции, подчиняющейся уравнению Н. А. Шилова, при различных значениях постоянной B. Для расчета времени, необходимого для достижения максимальной скорости реакции, можно в уравнение (20) подставить зна-

чение концентрации (18), отвечающее максимальной скорости. Тогда получим

$$z_{\text{макс}} = \frac{1}{K(A+B)} \ln \frac{A}{B}. \tag{22}$$

Изменение скорости реакции во времени показано на рис. 3 для различных значений постоянной B. Из рисунка видно, что ясно выраженные индукционные периоды имеют место при достаточно малых значениях постоянной B.

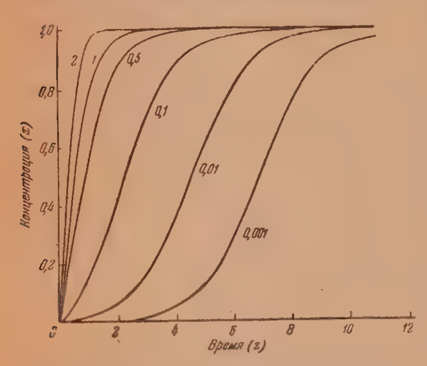


Рис. 2. Изменение концентрации во времени по уравнению Н. А. Шилова (21) при различных значениях константы B этого уравнения

В уравнении Шилова (11) или (21) имеются три постоянных A, B и K. Вместе с тем уравнения (18), (20) и (22) дают три уравнения, определяющие связь постоянных A, B и K с координатами максимальной скорости реакции

$$x_{\text{макс.}} = \frac{A-B}{2}, \tag{18}$$

$$\left(\frac{dx}{dz}\right)_{\text{макс.}} = \frac{K}{4}(A+B)^2, \tag{20}$$

$$z_{\text{макс.}} = \frac{1}{K(A+B)} \ln \frac{A}{B}. \tag{22}$$

Считая, что $x_{\text{макс.}}$, $z_{\text{макс.}}$ и $\left(\frac{dx}{dz}\right)_{\text{макс.}}$ определяются из опыта, можно рассчитать постоянные уравнения Шилова. Однако постоянную A не тре-

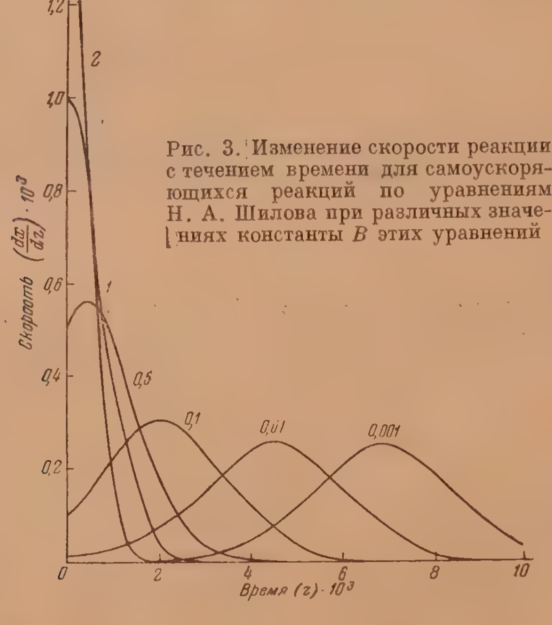


Рис. 3. Изменение скорости реакции с течением времени для самоускоряющихся реакций по уравнениям Н. А. Шилова при различных значениях константы B этих уравнений

буется определять, так как она равняется исходной концентрации реагирующего вещества. Величину B удобно находить из произведения уравнений (20) и (22)

$$\left(\frac{dx}{dz}\right)_{\text{макс}} \cdot z_{\text{макс}} = \frac{A+B}{4} \ln \frac{A}{B}. \tag{23}$$

Решение уравнения (23) целесообразно получать графическим методом. Для этого следует задаваться теми или иными значениями B и подсчитывать значение правой части уравнения (23). После нанесения на график с координатами B и $\frac{A+B}{4} \ln \frac{A}{B}$ легко найти то значение B, при котором правая часть уравнения (23) оказывается равной левой части того же уравнения.

Зная A и определив B, легко находим K по уравнению (20).

Расчет изменений скорости реакции во времени

Зависимость скорости реакции от концентрации продукта x дается уравнением

$$\frac{dx}{dz} = W = K(A - x)(B + x).$$

Изменение концентрации продукта x с течением времени z дается уравнением

$$Kz = \frac{1}{A+B} \ln \frac{A(B+x)}{B(A-x)}.$$

Для расчета скорости реакции в любой момент времени требуется совместное решение этих уравнений. Известно, что в химической кинетике подобные задачи не всегда удается решить достаточно удобным для расчетов способом.

Приведем уравнение для скорости реакции к нормальному виду и решим относительно x. Тогда получим

$$x = \frac{A-B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{A-B}{2}\right)^2 - \frac{W}{K} + AB}. \tag{24}$$

Здесь W — скорость реакции.

Учитывая уравнение (18), введем величину концентрации x_m, отвечающую положению максимальной скорости реакции. Тогда

$$x = x_m \pm \sqrt{x_m^2 + \frac{KAB - W}{K}}. \tag{25}$$

Обратим внимание на то, что начальная скорость реакции $W_{нач} = KAB$. Для определения величины этой новой постоянной заметим, что при максимальной скорости реакции $W_{макс.}$, когда $x = x_{макс.}$:

$$x_m = x_m \pm \sqrt{x_m^2 + \frac{W_{нач} - W_m}{K}};$$

$$W_{нач} = W_m - Kx_m^2. \tag{26}$$

Подставляя это выражение в уравнение (25), получим

$$x = x_m \pm \sqrt{\frac{W_m - W}{K}}. \tag{27}$$

Полученное выражение для концентрации продукта x подставим в уравнение (21), связывающее x с временем z:

$$Kz = \frac{\ln \frac{A}{B}}{A+B} = \frac{1}{A+B} \ln \frac{B + x_m \pm \sqrt{\frac{W_m - W}{K}}}{A - x_m \mp \sqrt{\frac{W_m - W}{K}}}. \tag{28}$$

Согласно уравнению (22),

$$\frac{\ln\frac{A}{B}}{A+B} = Kz_m.$$

Из уравнений (22) и (20)

$$\frac{1}{K(A+B)} = \frac{z_m}{\ln\frac{A}{B}} = \frac{z_m}{z_m K(A+B)} = \frac{1}{K\sqrt{\frac{4W_m}{K}}} = \frac{1}{2\sqrt{KW_m}}.$$

Поэтому уравнение (28) получает следующий вид:

$$z - z_m = \frac{1}{2\sqrt{KW_m}} \ln \frac{B + x_m \pm \sqrt{\frac{W_m - W}{K}}}{A - x_m \mp \sqrt{\frac{W_m - W}{K}}}. \quad (29)$$

Из уравнений (18) и (20) получаем

$$A = 2x_m + B,$$

$$W_m = \frac{K}{4}(2x_m + 2B)^2,$$

$$B + x_m = \sqrt{\frac{W_m}{K}},$$

$$A - x_m = \sqrt{\frac{W_m}{K}},$$

Подставляя эти выражения в уравнение (29), получаем

$$z - z_m = \frac{1}{2\sqrt{KW_m}} \ln \frac{1 \pm \sqrt{1 - \frac{W}{W_m}}}{1 \mp \sqrt{1 - \frac{W}{W_m}}}. \quad (30)$$

Это уравнение пригодно для подсчетов скорости реакции W для различных моментов времени z. Для выполнения подсчетов требуется знать константу уравнения Шилова K и значение максимальной скорости реакции W_m, которая, как найдено из опыта, достигается в момент времени z_m.

Легко заметить, что в уравнении (30) выражение, стоящее под знаком логарифма, имеет одинаковые значения для самых различных реакций. Для различных реакций, задаваясь значениями, например, $W = 0{,}1\,W_m$ или $W = 0{,}2\,W_m$ и т. д., мы будем получать одинаковые значения логарифмического множителя. Поэтому уравнение (30) целесообразно представить в следующем виде:

$$z = z_m \pm \frac{L}{\sqrt{KW_m}}, \quad (31)$$

где

$$L = \frac{2{,}303}{2} \lg \frac{1 \pm \sqrt{1 - \frac{W}{W_m}}}{1 \mp \sqrt{1 - \frac{W}{W_m}}} \quad (32)$$

Уравнение (31) содержит два знака: плюс и минус. Если применять знак плюс, получим значения скорости реакции, относящиеся к моментам времени, лежащим за максимумом. Если применять знак минус, получим значения скорости для времени до достижения максимума. Начальная скорость реакции подсчитывается по уравнению (26). Значения величины L в уравнениях (31) и (32) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения функций L для различных скоростей реакции

$\frac{W}{W_m}$	L	$\frac{W}{W_m}$	L	$\frac{W}{W_m}$	L
1,00	0,00000	0,60	0,74558	0,20	1,44351
0,95	0,22744	0,55	0,81220	0,15	1,60222
0,90	0,32742	0,50	0,88136	0,10	1,81863
0,85	0,40862	0,45	0,95404	0,05	2,17870
0,80	0,48120	0,40	1,03174	0,01	2,99320
0,75	0,54931	0,35	1,11608	0,001	4,14680
0,70	0,61509	0,30	1,21007	0,0001	5,29834
0,65	0,68013	0,25	1,31687	0,00001	6,44964

Предварительные данные о влиянии температуры на скорость реакции

Из уравнений (10) видно, что две определимые из опыта постоянные B и K еще не дают возможности рассчитать четыре постоянные — K_1, K_3, K_p и $[C]$, описывающие тонкий механизм самоускоряющейся реакции. Поэтому для расшифровки тонкого механизма самоускоряющихся реакций недостаточно изучить ход реакции во времени. Необходимо опытным путем получить другие, независимые опытные данные для этих реакций.

Однако некоторое продвижение в анализе механизма реакции на основе полученных данных о значениях констант K и B уравнения Шилова возможно. Действительно, из уравнений (10), дающих расшифровку констант K и B уравнения Шилова

$$K = \frac{K_3}{K_p}; \qquad B = \frac{K_1}{K_3} K_p [C],$$

можно получить значение константы скорости инициирующей реакции

$$KB = K_1 [C]. \tag{33}$$

Величина $[C]$, т. е. концентрация побочного вещества, не входящего в основной продукт реакции, во многих случаях оказывается величиной известной и близкой к постоянству. Принимая, что константа скорости K_1 первичной, инициирующей реакции меняется с температурой в согласии с уравнением Аррениуса — вант-Гоффа, получим

$$K_1 = L_1 e^{-\frac{E_1}{RT}}. \tag{34}$$

В таком случае энергию активации инициирующей реакции можно определить по уравнениям (34) и (35):

$$\ln (KB) = \ln (L_1 [C]) - \frac{E_1}{RT}. \tag{35}$$

Для иллюстрации удовлетворительного согласия уравнения (35) с опытными данными обратимся к работе М. М. Павлюченко [9], посвященной изучению кинетики окисления абиетата серебра. Значения констант K и B уравнения Шилова, найденные из опытных данных М. М. Павлюченко, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения констант K и B уравнения Шилова для реакции окисления абиетата серебра по данным М. М. Павлюченко [9]

t°C	K	B	$\left(\frac{dx}{dz}\right)_m$	z_m
90	0,094	12	—	—
80	0,0832	8,31	11,59	0,310
70	0,07025	5,40	7,20	0,690
60	0,0550	3,25	4,305	1,52
50	0,0533	1,57	3,23	2,62
40	0,0121	3,78	0,911	6,04

На рис. 4, в соответствии с уравнением (35), представлена зависимость lg (KB) от $\frac{1}{T}$. Из рисунка видно, что опытные данные вполне удо-

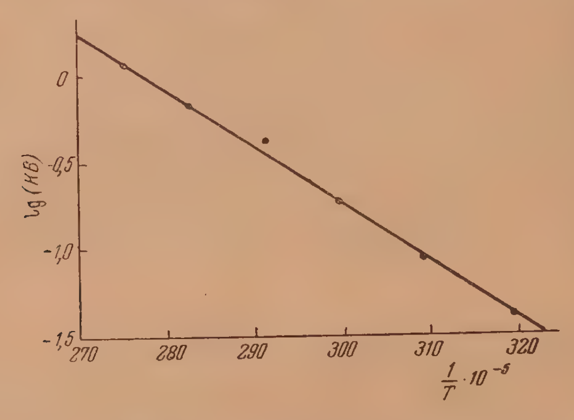


Рис. 4. Зависимость lg (KB), где K и B — константы уравнения Н. А. Шилова, от величины обратной температуры, для реакции окисления абиетата серебра, изученной М. М. Павлюченко [9]

влетворительно ложатся на прямую линию. Это позволяет определить энергию активации инициирующей реакции. Энергия активации E_1 оказывается равной 14 480 кал. Тем самым получаем следующее выражение для величины произведения констант уравнения Шилова:

$$\lg (KB) = 8{,}79 - 0{,}4343 \frac{14480}{RT}. \quad (36)$$

Хотя зависимость lg K от $\frac{1}{T}$ выражается прямой несколько хуже, и данные для 50° и особенно для 40° выпадают, однако на этом результате может сказаться трудность определения координат максимума по чертежу,

приводимому в статье М. М. Павлюченко [9]. Приняв во внимание эту оговорку, получим

$$\lg K = 1{,}81 - 0{,}4343 \frac{4715}{RT}; \tag{37}$$

$$\lg B = 6{,}98 - 0{,}4343 \frac{9765}{RT}. \tag{38}$$

Таким образом, зная величину максимальной скорости реакции и зная время достижения этой максимальной скорости, можно не только опреде-

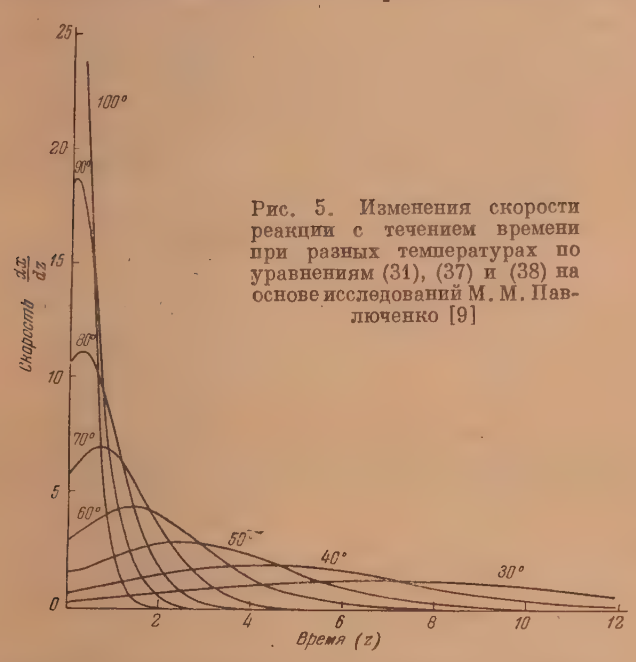


Рис. 5. Изменения скорости реакции с течением времени при разных температурах по уравнениям (31), (37) и (38) на основе исследований М. М. Павлюченко [9]

лить константы уравнения Шилова, но и найти их зависимость от температуры.

Если воспользоваться уравнениями (37) и (38) для подсчета констант K и B при различных температурах, можно по уравнению (31), пользуясь табл. 1, подсчитать изменения скорости реакции W с течением времени z для интересующих нас температур. Результаты подсчетов представлены на рис. 5*.

Выводы уравнения Христиансена — Крамерса

Через 20 лет после выхода работ Н. А. Шилова Христиансен и Крамерс [10] предложили уравнение кинетики самоускоряющихся реакций, которое получило широкую известность и излагается во многих учебниках [11].

Рассмотрим вывод уравнения Христиансена—Крамерса из схемы самоускоряющихся реакций, данной Н. А. Шиловым [6]:

$$A + C \rightarrow B + C, \tag{1}$$

$$C^{**} + C \rightarrow C^{*} + C, \tag{2}$$

$$C^{*} + A \rightarrow B + C^{**}. \tag{3}$$

* Весьма интересно, насколько авторы исследования кинетики окисления абиетата серебра, М. М. Павлюченко, И. И. Чекалинская и В. М. Акулович [5], найдут изложенный метод подсчетов применимым к обработке опытных данных для реакций изученного ими типа.

Скорость (1) реакции определяется следующим выражением:

$$\left(\frac{dx}{dz}\right)_1 = K_1 (A - x) [C]. \qquad (39)$$

Скорость (3) реакции будет зависеть от концентрации вещества C^*

$$\left(\frac{dx}{dz}\right)_3 = K_3 (A - x) [C^*]. \qquad (40)$$

Активное промежуточное вещество C^* возникает в результате первой реакции и исчезает в результате третьей реакции. Положим, что в каждый момент времени концентрация молекул C^* равна числу возникающих молекул C^* за вычетом числа исчезающих молекул*:

$$[C^*] = K_1 (A - x) [C] - K_3 [C^*] (A - x). \qquad (41)$$

Отсюда

$$[C^*] = \frac{K_1 (A - x) [C]}{1 + K_3 (A - x)}.$$

Тогда скорость третьей реакции выразится следующим уравнением:

$$\left(\frac{dx}{dz}\right)_3 = K_3 (A - x) \frac{K_1 (A - x) [C]}{1 + K_3 (A - x)} = \frac{[C] (A - x)^2}{\frac{1}{K_1 K_3} + \frac{A - x}{K_1}}. \qquad (42)$$

Положим, что скорость третьей реакции настолько превосходит скорость первичной реакции, что ею можно пренебречь. Тем самым общая скорость реакции получит следующее выражение

$$\left(\frac{dx}{dz}\right) = \left(\frac{dx}{dz}\right)_1 + \left(\frac{dx}{dz}\right)_3 \approx \left(\frac{dx}{dz}\right)_3, \qquad (43)$$

$$\frac{dx}{dz} = \frac{[C] (A - x)^2}{\frac{1}{K_1 K_3} + \frac{1}{K_1} (A - x)}. \qquad (44)$$

Это и является уравнением Христиансена—Крамерса. Интересно, что если не вводить упрощения (43) и написать общее выражение для скорости с учетом и первой и третьей реакций, получим

$$\frac{dx}{dz} = \left(\frac{dx}{dz}\right)_1 + \left(\frac{dx}{dz}\right)_3 = K_1 [C] (A - x)\left[1 + \frac{K_3 (A - x)}{1 + K_3 (A - x)}\right]. \qquad (45)$$

Естественно ожидать, что уравнение (45) является более громоздким, чем уравнение Христиансена — Крамерса (44), но зато и более точным. Но проверка легко убеждает в том, что уравнение (45) не может выразить самоускорения реакции. Оно выражает обычную замедляющуюся реакцию. Поэтому введение упрощения (43) имеет решающее значение. После введения этого упрощения уравнение Христиансена — Крамерса можно привести в соответствие с характером течения самоускоряющихся реакций. Вызывает недоумение вопрос, почему приблизительно правильное упрощение (43) может в корне изменить характер уравнения и совершенно непригодное выражение (45) сделать относительно пригодным уравнение (44). Столь существенное влияние внешне правдоподобного упрощения (43) обусловлено тем, что этим вводится элемент внутреннего противоречия. В ходе вывода скорость первичной реакции принимается сущест-

* Строго говоря, такое определение $[C^*]$ являятся довольно грубым, так как оно не учитывает накопление C^* во времени.

венной [см. уравнения (39), (41), (42)], а в нужной стадии рассуждений начинает трактоваться несущественной, подлежащей игнорированию. Таким образом, уравнение Христиансена — Крамерса нельзя считать уравнением теоретически обоснованным. Оно не только слабее уравнения Шилова в смысле широты применений, но и является чисто эмпирическим уравнением. Как чисто эмпирическое уравнение оно является достаточно гибким, благодаря наличию в нем трех эмпирических констант.

Выводы

1. Дан вывод уравнения Н. А. Шилова для кинетики самоускоряющихся реакций.
2. Показан способ определения констант уравнения Шилов из опытных данных.
3. Дано уравнение для расчета скоростей реакции с течением времени.
4. На примере реакции окисления абиетата серебра показано влияние температуры на кинетику самоускоряющихся реакций.
5. Дан вывод уравнения Христиансена — Крамерса и показано, что это уравнение имеет чисто эмпирический характер.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
29.XII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Шилов, Z. phys. Chem., 42, 641, 1903; 46, 777, 1903; Ber. d. D. ch. Ges., 36, 2735, 1903.
2. Е. И. Орлов, Исследования в области химической кинетики и катализа, 1912, изд. ОНТИ, Киев, 2, 1936.
3. Д. В. Алексеев, О взрывном разложении ацетилена, Изв. Педаг. ин-та им. Шелапутина, М., 1915.
4. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, Ленинград, 1934.
5. Н. С. Акулов, Основы химической динамики, М., 1940; Теория цепных процессов, Гостехтеориздат, 1951.
6. Н. А. Шилов, О сопряженных реакциях окисления, Москва, 1905, стр. 225.
7. Н. И. Некрасов, Журн. физ. химии, 8, 736, 1936.
8. Н. И. Кобозев, С. С. Васильев, Е. Н. Еремин, Журн. физ. химии, 10, 551, 1937.
9. М. М. Павлюченко, И. И. Чекалинская, В. М. Акулович, Журн физ. химии, 25, 976, 1951.
10. Christiansen u. Kramers, Z. phys. Chem., 104, 451, 1923.
11. H. Hunt, Physical Chemistry, New York, 1947.

ДИСКУССИЯ

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ. II

Д. Н. Шигорин

Современное состояние учения о взаимном влиянии атомов, групп в соединениях характеризуется тем, что закономерности квантовой химии, призванные для объяснения его природы и установленные на простых молекулах, не могут быть перенесены без значительных уточнений, в соответствии с теорией химического строения А. М. Бутлерова, на сложные органические соединения. Напомним в самой элементарной и сжатой форме основные понятия и закономерности квантовой химии, которые привлекаются для истолкования природы химической связи, взаимного влияния атомов, групп в органических соединениях.

Природа химических связей связана с валентным состоянием взаимодействующих атомов. Валентные электроны атомов, вступающих в образование химических связей, могут находиться в различных энергетических состояниях s, p и др. В волновой механике данное энергетическое состояние электрона в атоме характеризуется некоторой волновой функцией ψ (квадрат абсолютного значения которой $|\psi|^2$ характеризует вероятность найти электрон в данной точке пространства). Если изобразить ψ-функции графически, то мы получим формы электронных облаков, соответствующие данным состояниям электрона в атоме. Таким образом, под электронным облаком понимается то пространство вокруг ядра, в котором можно найти электрон, находящийся в данном состоянии.

Оказывается, электрону, находящемуся в s-состоянии, соответствует форма электронного облака, имеющая вид сферы, что указывает на определенный характер движения электрона по отношению к ядру. В данном случае электрон движется так, что его можно обнаружить во всех направлениях с одинаковой вероятностью; последняя зависит лишь от расстояния электрона от ядра.

Электрону, находящемуся в p-состоянии, соответствует форма электронного облака, имеющая вид вытянутой восьмерки («гантелеобразная»), что также указывает на определенный характер движения электрона по отношению к ядру. В этом случае вероятность пребывания электрона зависит не только от расстояния электрона от ядра, но и от направления, p-электрон имеет осевую симметрию. Таким образом, с данным энергетическим состоянием электрона связан определенный характер его движения по отношению к ядру атома.

Из сказанного следует, что понятие о характере движения электронов, образующих химические связи, используемое нами [1, 2], основано на известных физических закономерностях.

Основная задача квантовой физики — раскрыть истинную природу движения микрочастиц, найти точные законы их движения и на их основе решить задачи, выдвигаемые теорией химического строения. «Если наступит время, которое уяснит причинную связь между всеми видами этого движения, то явления химизма получат свою механическую теорию, теорию в полном смысле слова, и, заняв свое место в науке как определенная часть стройного целого, теория эта, наравне с другими частями — теориями другого рода движения, подчинится математическому анализу» (А. М. Бутлеров [3]).

В современной квантовой химии характер движения электронов связывается с их энергетическим состоянием и выражен в представлениях о σ- и π-электронах, участвующих в образовании σ- и π-связей.

На большом числе соединений с σ- связями и простых молекулах с π-связями установлено, что одной связи в соединении соответствует пара валентных электронов с антипараллельными спинами (закон эквивалентности).

Далее был установлен на простых молекулах закон насыщаемости химических валентностей. В соответствии с принципом Паули насыщаемость химических валентностей была объяснена насыщаемостью «спинов» двух взаимодействующих электронов с образованием связи. В основе установленных законов лежит одно допущение, что электрон в молекуле в данный момент времени может взаимодействовать с образованием химической связи лишь с одним электроном, независимо от энергетического состояния и особенностей строения молекулы как целого.

При перенесении указанных закономерностей, установленных на относительно

простых объектах, на сложные соединения, особенно содержащие «сопряженные» связи (ароматические, внутрикомплексные и другие соединения), возникают значительные трудности, которые не могут быть преодолены без значительных уточнений этих закономерностей.

«Теория резонанса» игнорировала возникшие трудности и, не считаясь с теорией химического строения А. М. Бутлерова, пошла по пути механического перенесения упомянутых закономерностей, установленных на простых молекулах, на более сложные объекты. Так, например, в книге Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной [4] вопрос о насыщаемости химических валентностей решается следующим образом: «Рассмотрим, следуя Гайтлеру и Лондону, взаимодействие гелия и водорода. У атома He есть два электрона в одной замкнутой ячейке 1*s*. Обозначим их номерами 1 и 2. Согласно принципу Паули спины этих электронов антипараллельны. Назовем электрон атома H третьим: $\mathrm{He}\underset{1}{\downarrow}\underset{2}{\uparrow}\underset{3}{\uparrow}\mathrm{H}$.

Принцип Паули ограничивает возможности его обмена с электронами гелия. Обмен третьего электрона с первым исключен. Действительно, если переставить электроны 1 и 3, то в одной ячейке окажутся два электрона с параллельными спинами, что запрещено принципом Паули. Остается, следовательно, только обмен электронов 2 и 3 с параллельными спинами, приводящий, как было установлено выше, к отталкиванию. Поэтому молекула HeH не образуется» (стр. 89).

Рассмотрев подобные примеры, Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина делают следующие общие выводы:

«Химическую связь дает неспаренный электрон. Каждый такой электрон может участвовать в одной связи» (стр. 89). И далее: «Обмен с третьим электроном вызывает отталкивание. Такова причина насыщаемости, которая является характерной особенностью гомеополярной связи» (стр. 90).

«Обмен электронов, принадлежащих разным связям, приводит вследствие принципа Паули к отталкиванию». Затем эти закономерности, установленные на простых молекулах, правильно отражающие их природу, переносятся автоматически на сложные органические молекулы, например, бензол и другие ароматические соединения и т. п. Далее совершается «логический» переход к «суперпозиции» или «резонансу валентных структур».

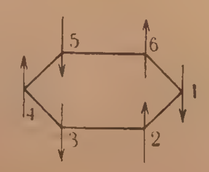
Действительно, в «теории резонанса» предполагалось, что связь в молекуле, независимо от сложности соединения и других факторов, всегда образуется только парой электронов. «Теория резонанса» строилась на том утверждении, что электрон в молекуле в данный момент времени может участвовать лишь во взаимодействии с одним электроном.

Вся «логика» «теории резонанса» строилась именно на этих положениях. Например, по «теории резонанса» в молекуле бензола в один момент времени π-электрон атома C_1 взаимодействует только с π-электроном C_2, π-электрон C_3 взаимодействует только с π-электроном C_4, и π-электрон C_5 взаимодействует с π-электроном C_6. В другой момент времени π-электрон C_1 взаимодействует только с π-электроном C_6; π-электрон C_5 с π-электроном C_4 и C_3 с C_2. Соответственно этому «возникают» две «резонансные структуры». В «теории резонанса» специфические закономерности насыщаемости химических валентностей в сложных органических молекулах сведены к физической насыщаемости спинов электронов, и притом парами электронов.

В действительности в сложных молекулах насыщаемость химических валентностей представляет более сложное явление, чем в молекуле H_2 или системе He и H. В соответствии с фактами и теорией А. М. Бутлерова, а также корпускулярно-волновой природой электронов, мы должны признать, что электроны, участвующие в образовании связей в соединении, при известных условиях могут одновременно участвовать в образовании связей между двумя и более непосредственно связанными атомами в результате своеобразного движения в поле соответствующих ядер. Указанным свойством, повидимому, обладают при известных условиях π-электроны.

В молекуле бензола создаются такие условия, что каждый π-электрон одновременно участвует в образовании главных связей между соседними атомами углерода, с образованием своеобразных π-связей [1].

В этих сложных случаях, как и простых молекулах, требование относительно антипараллельности «спинов» взаимодействующих электронов с образованием связи также сохраняет свою силу. Однако это требование также не является абсолютным. Опыт показывает, что в молекуле кислорода имеются два неспаренных электрона, тем не менее они образуют связь. Ориентировка спинов π-электронов в молекуле бензола, как известно, представляется следующим образом:



Если в системе $H\uparrow_1\downarrow_2 H\uparrow_3 H$ s-электрон атома 2 не может одновременно взаимодействовать с s-электронами атомов 1 и 3 с образованием связей, то в молекуле бензола π-электрон атома 1 может одновременно образовать связи с атомами C_2 и C_6 и т. п.

В молекулах нафталина, антрацена и других все атомы углерода в физическом смысле «насыщены», в силу насыщения спинов электронов, и поэтому в этом отношении все центры равноценны. Однако мы знаем, что в смысле химической насыщенности атомы углерода в нафталине, антрацене не все равноценны. Более того, известны целые классы соединений, в которых число связей между атомами образуется больше, чем число валентных электронов (внутрикомплексные соединения, бороводороды, соединения, содержащие водородные связи, различные комплексы). Химическая насыщаемость атомов в молекуле, в общем случае, не сводится к физической насыщаемости спинов электронов, образующих связи. Физическая насыщаемость валентностей входит в понятие химической насыщаемости, но не исчерпывает ее. Если в молекуле водорода понятие физической и химической насыщаемости валентности совпадает, то этого мы не можем сказать, например, про любую полярную молекулу: $\overset{+\delta}{H} \downarrow\uparrow \overset{-\delta}{X}$.

Таким образом, химическая насыщаемость валентностей зависит от особенностей строения молекулы и энергетического состояния валентных электронов, характера их движения и тесным образом связана с природой взаимодействующих атомов. Поэтому утверждение о том, что насыщаемость химических валентностей определяется во всех случаях исключительно принципом Паули, не является обоснованным. Принцип Паули играет важную роль в явлениях насыщаемости химических валентностей, но он не исчерпывает и принципиально не может исчерпать их специфические закономерности. Из сказанного ясно, что речь не идет о ревизии принципа Паули, а рассматривается вопрос об отношениях понятий «химической насыщаемости валентностей» и «физической насыщаемости валентностей» («спаривание» «спинов» электронов). В других несостоятельных представлениях (О «делокализации π-связей», «мезомерии», «новой структурной теории» Г. В. Челинцева [5, см. стр. 90]), важный вопрос теории химического строения о насыщаемости химических валентностей в соединениях решается также в духе «теории резонанса».

Нужно заметить, что движение электронов в поле нескольких соседних ядер в соединении, приводящее к образованию определенных связей между ними, повидимому, энергетически выгодно, так как это связано с уменьшением потенциальной энергии и увеличением кинетической энергии электронов.

Правильное понимание вопроса о насыщаемости химических валентностей имеет исключительно важное значение для выяснения природы взаимного влияния атомов групп в соединениях. Известно, что взаимное влияние атомов групп в соединении претерпевает резкие качественные изменения при замене одного атома или радикала на другой. Это связано с тем, что при образовании связей в молекуле происходит изменение энергии валентных электронов, сильная деформация электронных облаков валентных электронов с образованием нового общего электронного облака.

Если допустить, что π-электроны в молекуле этилена описываются «чистыми» p-функциями и имеют соответствующую симметрию, следовательно, и определенный характер движения по отношению к ядрам, то этого нельзя сказать о π-электронах в производных этилена и других соединениях, содержащих π-связи.

Под влиянием заместителя энергия соседнего с ним π-электрона может существенно измениться, и, следовательно, изменится характер движения электрона, форма электронного облака. Все это отразится на распределении электронной плотности в молекуле. Для описания такого электрона P-функции будут неточными или совсем непригодными. Однако эти известные положения часто игнорируются или заранее сбрасываются со счета.

В расчетных методах квантовой химии («локализованных пар» и «молекулярных орбит») заранее вводятся атомные функции, принимается равноценность всех центров (там где они неравноценны), не учитывается взаимодействие π-электронов с δ-электронами и др. Говорят, что все это делается ради упрощения; однако упрощения бывают разные. Упрощения, которые допускаются в этих методах, приводят к резкому искажению природы явлений химизма.

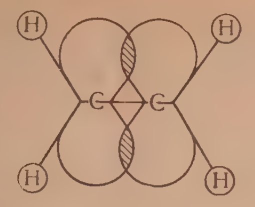
В настоящем сообщении мы пытаемся дать качественное рассмотрение затронутых вопросов на ряде конкретных примеров.

В молекуле этилена π-электроны атомов углерода, образующие π-связь, находятся в одинаковых условиях. Эти π-электроны можно назвать «идеальными» в силу того, что они слабо деформированы. При замене атома водорода на галоид происходит смещение σ-электронов вдоль цепи (индуктивный эффект), что приводит к образованию полярности в связи $\overset{+\delta}{C} - \overset{-\delta}{X}$.

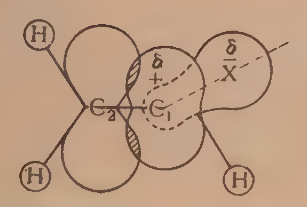
Атом галоида приобретает избыточную электронную плотность $\overset{-\delta}{X}$. Одновременно с этим π-электронное облако атома C_1 будет существенно деформировано вследствие уменьшения σ-электронной плотности у этого атома. Деформированный π-электрон будет называть π-образным электроном.

В результате происшедших изменений при формировании молекулы в галоид-

виниле устанавливается иное распределение электронной плотности в связи CC. по сравнению с этиленом, что можно схематически представить следующим образом: В этилене



В галоидопроизводном этилена



π-электрон атома C_1 стал π-образным электроном, т. е. произошло изменение в направлении $\pi \to \sigma$. Одновременно с этим электроны атомов CX, образующие максимум электронной плотности вблизи атома X, стали π-образными электронами, т. е. произошло изменение в направлении $\sigma \to \pi$. Распределение «спинов» валентных электронов в молекуле можно изобразить так:

Таким образом, создаются условия для одновременного взаимодействия π-образного электрона атома C_1 с π-электроном атома C_2 и электронной парой, расположенной вблизи атома X с образованием соответствующих связей. Основное взаимодействие π-образного электрона атома C_1 осуществляется с π-электроном атома C_2 и более слабое с атомом $\overset{-\delta}{X}$.

В рассматриваемом случае возникает картина, в какой-то мере напоминающая то, что мы имели в бензоле. Неподеленные электронные пары атома галоида также могут принимать участие во взаимодействии с π-образным электроном атома C_1, упрочняя связь.

При наличии избыточной электронной плотности у атома X энергия электронных пар, занимающих данный подуровень, изменится. Повидимому, энергия их возбуждения («распаривания») снизится, что приведет к повышению их активности при взаимодействии с π-образным электроном соседнего атома.

Из всего сказанного мы делаем вывод, что π-образный электрон может одновременно взаимодействовать не только с π-электронами двух или трех соседних атомов, но и с соседними атомами, обладающими избыточной электронной плотностью и «неподеленными» электронными парами.

Те изменения в энергетическом состоянии валентных электронов (вызванные взаимным влиянием атомов, групп), обуславливающие одновременное их взаимодействие с соседними атомами с образованием связей, мы и называем эффектом изменения характера движения электронов. Эффект изменения характера движения электронов можно грубо определить, как деформацию электронных облаков электронов, образующих связи, при которой они приобретают способность одновременно (при определенных условиях) образовывать в соединении связи с несколькими соседними атомами.

В отличие от индукционного эффекта, при котором изменение электронной плотности связано с резким нарушением электрической симметрии молекулы, эффект изменения характера движения электронов (обуславливающий одновременное их взаимодействие с соседними атомами) не связан обязательно с существенным смещением центра симметрии электронного облака по отношению к ядрам. С точки зрения развиваемых здесь представлений можно истолковать ряд известных фактов, которые не могут быть объяснены с позиции существующих воззрений.

В докладе комиссии АН СССР признается, что смещением электронов под влиянием галоида невозможно объяснить понижение дипольных моментов галоидных винилов, а также галоидозамещенных бензолов ([5], см. стр. 49). Так эти важные факты и остались без объяснения. Однако они могут быть поняты с точки зрения развитых здесь представлений. Изобразим хлористый винил следующей электронно-структурной формулой, которая наиболее полно отражает сущность тех представлений, о которых выше шла речь

$$\begin{matrix} H & & & & H \\ & \overset{-\delta_2}{\underset{2}{\odot C}} & — & \overset{+\delta_1}{\underset{1}{\odot C}} & \\ H & & & & \overset{\delta}{\overline{C}l} \end{matrix}$$

⊙ — π-электроны, × × — «неподеленные» электронные пары.

Мы уже говорили, что в галоидопроизводных этилена π-образный электрон атома C_1 одновременно взаимодействует с π-электроном атома C_2 и атомом галоида за счет избыточного отрицательного заряда и «неподеленной» пары электронов.

Полярность связи CX была бы более значительной, если бы не существовало эффекта изменения характера движения π-электрона атома C_1.

Действительно, взаимодействие π-образного электрона атома углерода с атомом галоида приводит к смещению отрицательного заряда галоида в обратном направлении, т. е. к уменьшению его на атоме галоида.

Наличием индуктивного эффекта и эффекта изменения характера движения электронов можно объяснить некоторые свойства галоидопроизводных этилена: уменьшение полярности связи CCl (т. е. дипольного момента молекулы), увеличение электронной плотности в связи CCl (уменьшение межатомного расстояния) и уменьшение электронной плотности связи CC (увеличение межатомного расстояния, понижение частоты валентного колебания).

Все это действительно подтверждается экспериментальными данными.

Частоты валентных колебаний CC [6]

Соединение	Частота CC в $см^{-1}$
$H_2C=CH_2$	1620
$H_2C=CHCl$	1608
$H_2C=CHBr$	1598
$H_2C=CHJ$	1581

Дипольные моменты [7]

Молекула	Дипольный момент (D)
Хлористый этил C_2H_5Cl	2,05
Хлористый этилен $H_2C=CHCl$ . .	1,44
Бромистый этилен $H_2C=CHBr$ . .	1,41
Иодистый этилен $H_2C=CHJ$ . . .	1,26
Хлористый ацетилен $HC\equiv C-Cl$.	0,44
Хлорбензол C_6H_5-Cl	1,70

В насыщенных галоидопроизводных расстояния в связи C — Cl лежат около 1,76 Å, а в хлористом этилене расстояние C — Cl равно 1,69 Å.

Выводы, сделанные относительно производных этилена, могут быть распространены на галоидопроизводные ацетилена и бензола, где наблюдаются такие же закономерности.

Связи C — X, образованные в соединениях типа хлористого винила, по своей природе не являются ни σ- и не π-связями. Это своеобразные связи, свойства которых отличаются от свойств связей C — Cl в алифатических соединениях. Известно, что характерной особенностью галоидных соединений этого класса является

чрезвычайно трудная подвижность в них галоидного атома [8]. С другой стороны, эти соединения отличаются чрезвычайно сильной склонностью к реакциям полимеризации. Указанные свойства могут быть поняты с точки зрения развитых здесь представлений.

Из формулы хлористого винила видно, что атом C_2 должен обладать относительно высокой ненасыщенностью, благодаря тому, что π-образный электрон одновременно взаимодействует не только с атомом C_2, но и с атомом галоида. Этим можно объяснить большую склонность к полимеризации

Это же объясняет, почему реакция между хлористым винилом и HCl идет согласно правилу Марковникова.

Наблюдаемые эффекты еще ярче выражены в полигалоидных производных этилена, бензола и особенно их фторпроизводных.

Известно, что полифторолефины обладают своеобразным химическим характером. К тетрафторэтилену с трудом присоединяется бром. В этом отношении свойства тетрафторэтилена аналогичны тетрафенилэтилену, который не дает реакции с бромом. Сопоставление свойств этих двух соединений весьма важно для выяснения природы взаимного влияния атомов, групп в органических молекулах. Наблюдаемые свойства этих соединений могут быть объяснены на основе изложенных здесь представлений о природе взаимного влияния атомов, групп.

Электронно-структурные формулы этих соединений можно изобразить следующим образом:

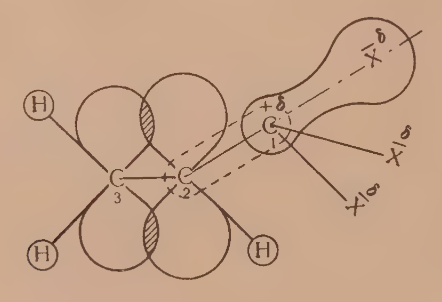
В тетрафторэтилене π-образные электроны атомов C_1 и C_2 одновременно взаимодействуют с образованием связи не только между этими атомами, но и с соседними атомами фтора за счет избыточной электронной плотности и неподеленных электронных пар.

Это приводит к сильному уменьшению π-электронной плотности в связи CC, что является главной причиной, обуславливающей особую природу связей в этих соединениях. Таким образом, два эффекта, индуктивный и изменение характера движения электронов определяют природу взаимного влияния атомов, групп. В тетрафенилэтилене качественно наблюдается та же картина; π-образные электроны атомов C_1 и C_2 одновременно взаимодействуют с образованием связей не только между этими атомами, но и с π-электронами соседних атомов фенильных колец. В результате этого происходит уменьшение электронной плотности в связи $C_1 - C_2$.

Иная картина будет наблюдаться в том случае, когда атом водорода в этилене или бензоле будет замещен на атом (или группу), который в соединении будет иметь уменьшенную электронную плотность. В соединениях $CH_2 = CH - CH_2X$ или ⬡$-CH_2X$ и особенно $CH_2 = CH - CX_3$ или ⬡$-CX_3$ взаимодействие π-образного электрона с атомом $\overset{+\delta}{C}$ с образованием связи (упрочнением связи $C - X$) не должно наблюдаться.

Из электронно-структурной формулы видно, что вследствие сильного индуктивного эффекта атом $\overset{+\delta}{C_1}$ будет иметь уменьшенную электронную плотность, а атом C_2 — относительно большую электронную плотность по сравнению с C_3.

Изменения в электронной плотности в молекуле можно схематически изобразить следующим образом:



Распределение спинов валентных электронов можно представить схемой:

В рассматриваемых случаях π-образный электрон атома C_2 не может взаимодействовать с атомом $\overset{+\delta}{C_1}$ с образованием связи, так как ему не с чем взаимодействовать (электронные пары смещены в область атома X). π-Электронное взаимодействие атомов C_2 и C_3 будет несколько усилено по сравнению с пропиленом вследствие относительно большей электронной плотности у атома C_2. В результате электронная плотность в области атома C_3 будет несколько меньше, чем в области атома C_2.

На основании этих представлений можно понять, почему присоединение галоидопроизводных кислот к галоидным соединениям аллила происходит не согласно с правилом Марковникова:

$$H_2C = CH - CH_2Br + HBr = CH_2Br - CH_2 - CH_2Br \ [8].$$

Аналогичным образом можно объяснить, почему в случае $CH_2 = CH - CH_3$ присоединение идет согласно правилу Марковникова, а в случае $CH_2 = CH - CX_3$ происходит не согласно таковому. Относительное распределение электронной плотности в этих молекулах качественно можно оценить из рассмотрения их электронно-структурных формул

Для доказательства сделанных предположений рассмотрим факты, относящиеся к спектрам комбинационного рассеяния ацетона и его производным.

В ацетоне (I) π-образный электрон атома углерода одновременно взаимодействует не только с кислородом, но и в некоторой мере с атомами углерода. Это приводит

(I)

к уменьшению электронной плотности в области атомов водорода, к увеличению их подвижности. В ацетофеноне (II) π-образный электрон атома углерода одновременно взаимодействует не только с π-электроном кислорода, но и с π-электроном соседнего

(II)

атома углерода бензольного кольца и в меньшей мере с углеродом метильной группы. Это должно привести к существенному уменьшению электронной плотности в связи углерод — кислород, что действительно подтверждается опытом: частота валентного колебания группы CO понижена по сравнению с ацетоном до 1684 $см^{-1}$ (вместо 1708 $см^{-1}$).

Интересным представляется случай, когда атомы водорода в метильной группе будут хотя бы частично замещены на галоид (III)

(III)

1725 $см^{-1}$ 1743 $см^{-1}$ 1762^{-1}

Вследствие эффекта поляризации атом C, при котором расположен галоид, будет иметь уменьшенную электронную плотность.

Это приведет к тому, что взаимодействие π-электрона атома углерода карбонильной группы с ним сильно ослабнет и притом тем сильнее, чем больше атомов галоида он содержит. Естественно, это приведет к увеличению электронной плотности в связи CO по сравнению с молекулой ацетона. Одновременно с этим атомы хлора вызывают смещение σ-электронов в связи кислород — углерод вдоль цепи, что также способствует увеличению электронной плотности в связи CO.

Это подтверждается экспериментальными данными по измерению частот валентных колебаний групп CO в ряду вышеуказанных соединений. Частота колебания растет от монохлорпроизводного к трихлопроизводному. Введение каждого атома хлора вызывает повышение частоты колебания группы примерно на 17 $см^{-1}$ [6].

(IV)

В жирноароматических спиртах, например, в трифенилкарбиноле (IV) влияние изменения характера движений π-электронов бензольных колец на состояние группы OH невелико.

Атом углерода, непосредственно связанный с бензольными кольцами, имеет уменьшенную электрическую плотность вследствие электрической поляризации в группе $\overset{+}{C}-O-\overset{+}{H}$, а поэтому π-электроны атомов С, бензольных колец не будут с ним образовывать заметного взаимодействия (в смысле упрочнения связей СС). В таком же примерно отношении должны находиться соединения, содержащие атом металла. Например, в соединениях:

1) $C_6H_5-\overset{-\delta_1}{O}-\overset{+\delta}{Na}$

— сильное взаимодействие группы O—Na с фенильным кольцом;

2) $(C_6H_5)_3\overset{+\delta_3}{C}-\overset{-\delta_2}{O}-\overset{+\delta_1}{Na}$

— слабое взаимодействие с фенильными кольцами.

Если же атом металла в последнем случае будет соединен непосредственно с углеродом, то следует ожидать сильного взаимодействия с фенильными кольцами. В этом случае атом углерода приобретает большой, избыточный заряд, за счет которого он одновременно будет взаимодействовать с π-электронами соседних атомов бензольных

$(C_6H_5)_3\overset{-\delta_2}{C}-\overset{+\delta_1}{Na}$

колец. Такое взаимодействие приведет к существенному перераспределению электронной плотности в фенильных кольцах.

Рассмотрим вопрос о влиянии двойной связи на углеводородную цепь атомов.

$H_2\underset{1}{C}=\underset{2}{C}H-\underset{3}{\overset{-\delta_2}{C}}H_2\overset{+\delta_1}{H}$

В молекуле пропилена π-образный электрон атома C_2 одновременно взаимодействует с π-электроном атома C_1 и более слабо с атомом C_3. Этим, повидимому, частично

объясняется повышенная ненасыщенность атома C_1 и понижение электронной плотности у атомов водорода в метильной группе.

Таким образом, причиной понижения электронной плотности у атомов водорода группы CH_3 является взаимодействие π-электрона атома C_2 с атомом C_3.

Такого рода влияние может быть распространено и на более длинную цепь. Например рассмотрим характер влияния в бутилене:

Как и в случае пропилена, взаимодействие π-образного электрона атома C_2 с атомом C_α приводит к уменьшению электронной плотности у атомов водорода, с ним связанных, и в данном случае к некоторому ослаблению его взаимодействия с атомом C_β. В силу этого, атом C_β, приобретающий несколько большую ненасыщенность, усиливает взаимодействие с атомом C_γ, что приведет к уменьшению электронной плотности у последнего. Таким образом атом C_β оказывается несколько менее насыщенным по сравнению с C_α и C_γ атомами. В свою очередь, α, γ -водородные атомы должны проявлять несколько большую подвижность, чем β-водородные атомы. Однако относительная подвижность α-водородных атомов, повидимому, выше, чем γ-водородных атомов.

Описанный ход изменения электронной плотности в молекуле связан с тем, что сродство к электрону атома водорода меньше, чем углерода. Поэтому влияние взаимодействия π-электронных облаков с соседними атомами на подвижность атомов водорода в боковых метильных группах будет выражено в значительной мере слабее. Например, в углеводороде:

Таким образом, влияние π-электронов двойной связи в молекуле своеобразно передается на всю цепь, главным образом через непосредственно связанный с ней атом. Вероятно, этим можно объяснить, например, сходство α- и γ-оксигрупп в оксикислотах и резкое различие от β-оксигруппы, и другие подобные факты.

Намеченный здесь подход к выяснению природы взаимного влияния атомов, групп в органических соединениях может быть распространен на другие классы соединений.

На основании рассмотренных закономерностей и фактов можно сделать следующие общие выводы:

1. Необходимо отказаться от абсолютизации законов эквивалентности и насыщаемости химических валентностей, основанных на более простых объектах. Нужно признать, что эти положения не являются абсолютными.

2. Число связей, образуемое данным атомом в молекуле, определяется в общем случае не только числом валентных электронов, но также их состоянием, характером их движения, находящимся в определенной зависимости от природы соседних атомов и их расположения. Электроны, участвующие в образовании связей в соединении, при известных условиях могут одновременно участвовать в образовании связей между двумя и более непосредственно связанными атомами в результате своеобразного движения в поле соответствующих ядер. Указанным свойством, повидимому, обладают при известных условиях π-электроны.

3. π-образный электрон может одновременно взаимодействовать не только с π-электронами двух или трех соседних ядер, но и с соседними атомами, обладающими «избыточной» электронной плотностью и «неподеленными электронными» парами.

Электронная плотность атома $\overset{-\delta}{\underset{\times\times}{X}}$ в этих условиях приобретает свойства π-образной электронной плотности, т. е. имеет место изменение валентного состояния атома ($\delta \rightarrow \pi$). Наоборот, π-образный электрон при известных условиях не может взаимодействовать (или слабо взаимодействует) с соседними атомами, имеющими уменьшенную

электронную плотность $\overset{+\delta}{C}$. Для такого взаимодействия необходимо резкое изменение $\pi \to \sigma$, что при известных условиях энергетически невыгодно.

Участие «неподеленных» электронных пар зависит от валентного состояния атома.

4. Существуют различные π-связи, так же как и различные σ-связи.

5. Для выяснения природы взаимного влияния атомов групп целесообразно пользоваться соответствующими электронно-структурными формулами.

6. При выяснении природы взаимного влияния атомов, групп в молекуле необходимо учитывать не только смещение электронов вдоль цепи (что особенно характерно для σ-электронов), но и изменение характера движения электронов (что особенно характерно для π-электронов). Эти два эффекта — изменение характера движения электронов (связанное с возможностью одновременного взаимодействия π-образных электронов с несколькими непосредственно связанными атомами)— и электрическая поляризация взаимосвязаны, проявляются в молекуле одновременно и определяют в значительной мере природу взаимного влияния атомов, групп в органических соединениях, содержащих «кратные» «сопряженные» и «несопряженные» связи. При всех этих явлениях может происходить изменение π-электронной плотности в σ-электронную плотность, и обратно.

Поступила
20.X.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Шигорин. Журн. физ. химии, 25, стр. 6, 1951.
2. Д. Н. Шигорин. Итоги совещания по химич. строению вещества (стеногр. отчет), И-во АН, 1951, стр. 284.
3. А. И. Бутлеров. Введение к полному изучению органической химии, Казань, 1864—1866, стр. 62.
4. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина. Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946.
5. Состояние теории химического строения в органической химии. Всесоюзное совещание. 1951. Изд-во АН СССР, Москва 1952.
6. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния. И-во ИЛ, 1952.
7. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, ОНТИ, 1937.
8. А. Е. Чичибабин. Курс органической химии. Госхимиздат, 1932.

О ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ОТКЛОНЕНИЯХ ОТ АДДИТИВНОСТИ И ОБ АДДИТИВНОЙ СХЕМЕ В. М. ТАТЕВСКОГО

Х. С. Багдасарьян

Огромный опыт химии, обобщенный в замечательных работах А. М. Бутлерова и В. В. Марковникова, убеждает нас в том, что все многообразие свойств органических соединений определяется двумя факторами:

1. Известной «автономностью» отельных связей в молекуле, приводящей к существованию типических реакций на отдельные атомы, группы или связи, позволяющей установить характеристические константы отдельных связей и различного рода правила аддитивности. «Автономность» связей ведет к тому, что свойства их в основном определяются свойствами атомов, между которыми осуществлена химическая связь.

2. Взаимным влиянием связей (атомов), нарушающим их «автономность», что приводит к количественным изменениям в протекании типических реакций, к появлению новых реакций, к изменению характеристических констант и к отклонениям от правила аддитивности.

В соответствии с этим химик всегда рассматривает свойства одних молекул сравнительно со свойствами других молекул более или менее близкого химического строения. Этот метод применяется и при изучении свойств молекул с сопряженными связями.

Известно, что для молекул с несопряженными связями характерна «автономность» связей в указанном выше смысле, тогда как в молекулах с сопряженными связями «автономность» более или менее резко нарушается. Это позволяет изучать молекулы с сопряженными связями путем сравнения их свойств со свойствами, характерными для молекул с несопряженными связями. Этот метод особенно пригоден при изучении углеводородов — простейшего класса органических соединений, который в дальнейшем только и будет рассматриваться.

Термохимические отклонения от аддитивности

Одним из наиболее интересных физико-химических методов изучения молекул с сопряженными связями является анализ термохимических данных. Известно, что теплота образования нормальных углеводородов жирного ряда подчиняется правилу аддитивности. Это позволяет установить «среднюю» энергию связей C — H и C — C. Комбинируя эти данные с теплотой образования этилена, находим энергию связи C = C. Таким образом устанавливается единый стандарт сравнения для теплот образования всех углеводородов*.

Анализ термохимических данных показывает, что углеводороды с сопряженными связями показывают значительные и вполне закономерные отклонения от аддитивности, характерной для углеводородов жирного ряда. Так, все отклонения имеют знак плюс (опытная энергия больше аддитивной). В ряду однотипных молекул отклонения от аддитивности возрастают при увеличении числа сопряженных связей. Величина отклонений зависит от структурных особенностей молекулы. Например, для бензола отклонение значительно больше, чем для гексатриена. Для свободных радикалов отклонение значительно больше, чем для валентно насыщенных молекул близкого строения. Например, для бензильного радикала отклонение больше, чем для стирола, для аллильного радикала больше, чем для бутадиена**.

Термохимический эффект, обязанный сопряжению связей, наиболее непосредственно обнаруживается в реакциях типа реакции Зелинского:

$$3\,C_6H_{10} \longrightarrow 2\,C_6H_{12} + C_6H_6 + 36{,}0\ \text{ккал},$$

* Здесь и везде в дальнейшем мы ради простоты исключаем из обсуждения алленовые и ацетиленовые углеводороды.

** Заметим, что величины стандартных энергий связи могут быть установлены, исходя из различных соображений. Поэтому и абсолютные величины отклонений от аддитивности могут быть различны в зависимости от выбора величин для энергий стандартных связей. Это, однако, не изменяет указанных закономерностей.

или при сопоставлении теплот гидрирования молекул с сопряженными связями с молекулами, содержащими то же число изолированных двойных связей.

Величина 36,0 ккал может служить энергетической характеристикой сопряжения связей в бензоле. Однако более целесообразно термохимический эффект, обязанный сопряжению связей, характеризовать посредством отклонений от термохимической аддитивности. Оба метода по существу тождественны, но второму методу следует отдать предпочтение, так как в основе его лежит единый стандарт сравнения для всех углеводородов, что позволяет более точно сравнивать друг с другом различные углеводороды.

Таким образом термохимические отклонения от аддитивности могут служить характеристикой молекул с сопряженными связями наряду с экзальтацией рефракции, аномальной интенсивностью полос комбинационного рассеяния света и другими подобными величинами.

Заметим, что при анализе термохимических данных часто оказывается целесообразным к указанным выше стандартным связям добавить определенные группы связей в качестве дополнительных элементов аддитивной схемы, например энергию связей СС фенильного кольца и других циклов.

Значение термохимического метода исследования сопряжения связей становится особенно большим в связи с квантовой трактовкой сопряженных связей.

Квантовая трактовка сопряженных связей

Как известно, в молекулах, не содержащих сопряженных связей, в некотором, но достаточно хорошем приближении можно считать, что атомы связаны друг с другом посредством двухэлектронных связей. Это дает возможность подойти к пониманию известной «автономности» подобного рода связей, которая, в частности, проявляется в аддитивности свойств по связям.

Однако квантовая химия, дав теоретическое объяснение правилу «электронных пар», ранее сформулированному из анализа опытных данных, одновременно показала, что связь посредством электронных пар (двухэлектронная связь) является лишь частным типом связи. Силы сцепления, действующие между атомами металла, указывают на существование другого типа связи, который может быть назван связью посредством «обобществленных» электронов.

Для объяснения свойств молекул с сопряженными связями исходят из предположения, что удовлетворительное приближение может быть достигнуто путем независимого рассмотрения σ- и π-электронов. В то время как первые образуют обычные двухэлектронные связи (σ-связи), вторые в общем случае осуществляют связи промежуточного типа между двухэлектронной связью и связью посредством «обобществленных» или «свободных» электронов, в известной мере аналогичной той, которая имеет место в металлах. Примерами крайних типов ковалентной связи, встречающейся в органической химии, могут служить, с одной стороны, этилен (двухэлектронная π-связь), с другой стороны, графит и бензол. Своеобразие свойств молекул с сопряженными связями в значительной степени обязано этому типу химической связи.

Предположение о независимом поведении σ- и π-электронов позволяет представить энергию углеводородов как сумму энергий связей СН и СС, а энергию связей СС — как сумму энергий σ-связей и энергии π-электронов. При современном уровне квантовой химии это предположение не может быть строго обосновано, и допустимость его, в конечном счете, следует из согласия результатов расчетов, основанных на этом предположении, с опытными данными.

Квантовую трактовку сопряженных связей можно количественно сопоставить с опытными данными двумя способами. В обоих случаях требуется предварительное знание (опытное) структурной формулы молекулы, т. е. порядка, в котором атомы связаны друг с другом в молекуле.

П е р в ы й с п о с о б с о п о с т а в л е н и я т е о р и и с о п ы т о м. Из опытных данных находят «абсолютные» значения энергий σ-связей и значения обменных и кулоновских интегралов π-электронов для различных межатомных расстояний*. Затем эти данные используются для расчета других молекул.

В табл. 1 сопоставлены результаты расчета с опытными данными для некоторых молекул и свободных радикалов.

Энергия π-электронов вычислялись методом электронных пар при помощи функций J и S [1]. Необходимые для расчета данные получены из кривых Морзе для этилена и связи СС в бензоле. Энергия и межатомные расстояния находятся из условия минимума энергии. Общая энергия углеродного скелета (столбец 3) представляет сумму энергий π-электронов и σ-связей. Последняя величина определилась из графика функции S.

Как видно из табл. 1, вычисленные теплоты образования в пределах нескольких б.калорий, т. е. с точностью до нескольких десятых процента, совпадают с опытными величинами.

* «Абсолютные» значения всех этих величин зависят от выбора величин для стандартных энергий связи.

Таблица 1

Вычисленные и опытные энергии углеводородов (ккал)

Молекула	Вычисленные значения*			Опыт
	Обменная энергия π-электронов	Общая энергия углеродн. скелета	Атомная теплота образования	
$CH_2 = CH - CH = CH_2$	76,0	382,5	967,5	965,2
$CH_2 = CH - C_6H_5$	130,3	964,5	1744,5	1740,8
$C_{10}H_8$	149,5	1300	2080	2081,7
$\overset{\uparrow}{C}H_2 - CH = CH_2$	39,0	247,5	735	739,1
$\overset{\uparrow}{C}H_2 - C_6H_5$	105**	835**	1517,5	1516,6

* Равновесные расстояния в этилене и бензоле приняты равными 1,33 и 1,39 Å.
** Расчет произведен, исходя из предположения, что все связи имеют длину 1,39 Å.

Этот же метод позволяет вычислить и межатомные расстояния. Результаты вычислений для некоторых молекул указаны на рис. 1. Цифры обозначают длину связи в ангстремах.

Вычисленные межатомные расстояния вполне удовлетворительно согласуются с опытными данными.

Заметим, что аналогичные расчеты для углеводородов производились путем вычисления энергии π-электронов методом молекулярных орбит. При этом также было получено хорошее совпадение с опытом [3].

Таким образом, указанный способ позволяет с единой точки зрения охватить различные классы углеводородов с сопряженными связями и различные типы связей в этих молекулах от двухэлектронной π-связи в этилене до связей в бензоле. Однако этот способ недостаточно точен для исследования тонких эффектов, например влияния на энергию молекулы и распределения электронной плотности незначительных изменений структуры молекулы. Кроме того, он очень труден в вычислительном отношении. Поэтому большой интерес представляет второй способ сопоставления теории с опытом, в значительной мере свободный от указанных недостатков.

$CH_2 \overset{1,34}{=} CH \overset{1,45}{-} CH \overset{1,34}{=} CH_2$

$CH_2 \overset{1,34}{=} CH \overset{1,45}{-} C_6H_5$ (1,40; 1,39; 1,395)

(нафталин: 1,41; 1,425; 1,41; 1,38)

Рис. 1

В т о р о й с п о с о б с о п о с т а в л е н и я т е о р и и с о п ы т о м. Для уяснения физического смысла этого способа будем исходить из опытного факта отсутствия электронных изомеров, т. е. молекул, имеющих одинаковый порядок сцепления атомов, но различное распределение электронной плотности*. Отсюда следует, что структура молекулы однозначно определяет распределение электронной плотности. При рассмотрении молекул с сопряженными связями очень важно выяснить, как влияет структура молекул (скелет σ-связей) на энергию и распределение плотности π-электронов. К выяснению этого вопроса можно подойти путем расчета схематических моделей молекул, в которых все связи во всех молекулах принимаются равной длины. Энергия для такой модели может быть выражена через кулоновские и обменные интегралы в некоторых относительных единицах.

Зависимость энергии π-электронов от структуры молекулы особенно ясно обнаруживается, если сравнить эту энергию с энергией соответствующего числа двухэлек-

* Мы исключаем из рассмотрения электронновозбужденные состояния, в частности триплетные состояния.

тронных π-связей при тех же межатомных расстояниях. При этом оказывается, что последняя величина всегда меньше первой, т. е. двухэлектронные связи в молекулах с сопряженными связями энергетически менее выгодны, чем связи посредством обобществленных или частично обобществленных электронов. Для разности этих двух величин было предложено много различных названий. Наиболее удачный термин — энергия сопряжения.

Смысл этого термина станет ясным, если принять во внимание, что при отсутствии сопряжения энергия сопряжения равна нулю, так как несопряженные связи считаются двухэлектронными. С другой стороны, как показывают расчеты, при увеличении числа сопряженных связей энергия сопряжения увеличивается*, показывая при этом характерную зависимость от структуры молекулы. Таким образом, энергия сопряжения дает некоторую суммарную энергетическую характеристику сопряженности связей. Эта характеристика возникает в результате приближенного теоретического расчета идеализированной молекулы (модели), передающей, однако, основные

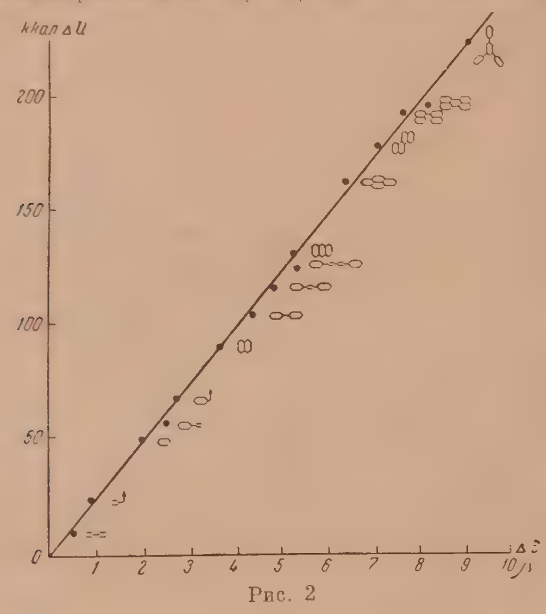


Рис. 2

черты реальной молекулы: правильный порядок сцепления атомов в молекуле, в соответствии с фундаментальной идеей А. М. Бутлерова, и валентность атомов.

Энергии сопряжения естественно сопоставить с термохимическими отклонениями от аддитивности, находимыми из опытных данных. Физическая разумность этого сопоставления следует из того, что обе величины представляют разность между энергией молекул с обобществленными (или частично обобществленными) π-электронами и энергией стандартных двухэлектронных связей. Однако нельзя отождествлять эти две величины, как это делает Паулинг.

Так как при вычислении энергии сопряжения межатомные расстояния принимаются постоянными, то энергия сопряжения представляет разность только энергии π-электронов. В отличие от этого термохимические отклонения от аддитивности включают не только разность энергий π-электронов, но также разность энергий σ-связей, так как межатомные расстояния в молекуле с сопряженными связями отличаются от межатомных расстояний стандартных связей. Возможно, что в эту величину входит также разность энергий тетраэдрической и тригональной простой связи (см. об этом ниже). Поэтому отождествление энергий сопряжения с термохимическими отклонениями от аддитивности физически не обосновано**.

Однако можно высказать предположение, что эти величины должны изменяться симбатно, по крайней мере в ряду однотипных соединений. Это предположение оправдывается. На рис. 2 сопоставлены термохимические отклонения от аддитивности ΔU, вычисленные по данным работы В. М. Татевского, В. В. Коробова и Э. А. Менджерицкой [4], и энергии сопряжения $\Delta\varepsilon$, вычисленные методом молекулярных орбит,

* Для однотипных соединений энергия сопряжения приблизительно пропорциональна числу π-электронов.

** Поэтому термохимические отклонения от аддитивности нецелесообразно называть «экспериментальными энергиями сопряжения», как это часто делают. (В частности, этот термин употреблен в некоторых работах автора [1, 2].)

принимая для всех связей во всех молекулах одинаковые межатомные расстояния. Для конденсированных многоядерных углеводородов между величинами ΔU и $\Delta\varepsilon$ наблюдается пропорциональность.

Симбатность ΔU и $\Delta\varepsilon$ соблюдается и для изомерных углеводородов [5], что видно из табл. 2.

Таблица 2

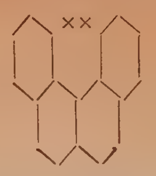
Термохимические отклонения от аддитивности * и энергии сопряжения для изомерных углеводородов

Молекула	Термохимическ. отклонения от аддитивн. (ккал)	Энергия сопряжения в единицах
	126,0	5,31
	133,0	5,45
	167,8	6,93
	168,6	7,10
	172,6	7,19
	174,0	7,24
	165,9	7,19

* Абсолютные значения термохимических отклонений от аддитивности в табл. 2 отличаются от тех, которые нанесены на рис. 2 (см. примечание на стр. 1528)

Как видно из табл. 2, термохимические отклонения от аддитивности изменяются симбатно с энергиями сопряжения. Исключением является лишь бензофенантрен, для которого отклонение меньше, чем можно было бы ожидать. Расхождение естественно объяснить стерическим эффектом, вызванным взаимодействием атомов водорода, отмеченных крестиками*.

* Как известно, энергия π-электронов обычно вычисляется из предположения о компланарности молекулы и отсутствия стерических эффектов.



Таким образом, энергия сопряжения является полезным вспомогательным понятием, позволяющим связать результаты теоретических расчетов с опытными данными.

Расчет модели молекулы углеводородов со связями равной длины приводит к понятию о «степени двоесвязанности». Ценность этого понятия следует из того, что она характеризует распределение π-электронной плотности по связям. Степень двоесвязанности может измениться от нуля (простая связь) до единицы (двухэлектронная π-связь). Между степенью двоесвязанности и межатомным расстоянием существует однозначное соответствие, аналогично тому, как существует симбатность между энергиями сопряжения и термохимическими отклонениями от аддитивности. Это дает возможность построить интерполяционную кривую, по которой, вычислив степень двоесвязанности, можно определить межатомное расстояние для данной связи.

Таблица 3

Межатомные расстояния в антрацене

Связь	Межатомные расстояния	
	Вычислено	Опыт
A	1,44	1,439
B	1,39	1,388
C	1,41	1,419
D	1,37	1,364
E	1,41	1,389

Этим путем Б. М. Михайлов [6] предвычислил межатомное расстояние в антрацене, которые оказались в очень хорошем согласии с опытными значениями, полученными Робертсоном [7] спустя несколько лет после расчета Михайлова. В табл. 3 сопоставлены опытные и вычисленные величины.

Обозначение связей показано на рис. 3.

Таким образом, можно сделать следующий общий вывод. Квантовая трактовка сопряженных связей в основных чертах правильно передает энергию и межатомные расстояния в углеводородах и может служить удовлетворительной основой для различного рода сравнительных (интерполяционных) расчетов.

В то же время следует подчеркнуть, что метод рассмотрения молекул с сопряженными связями, основанный на анализе отклонений от аддитивности и понятиях об энергии сопряжения и степени двоесвязанности, имеет ограниченную область применения. Так, например, при рассмотрении гетероатомных молекул установление единой системы стандартных связей принципиально невозможно, что ограничивает, а в ряде случаев даже делает невозможным применение указанных выше понятий. Однако эти понятия приближенно отображают ту простейшую форму взаимного влияния атомов, которая имеет место в углеводородах с сопряженными связями. Разумеется, это не исключает возможности построения иных методов рассмотрения углеводородов с сопряженными связями, в которых будут отсутствовать указанные выше понятия.

B C D A E

Рис. 3

Ответ на критику В. М. Татевского и обсуждение аддитивной схемы В. М. Татевского

Недавно В. М. Татевский [8, 9] подверг резкой критике квантовую трактовку сопряженных связей и метод вычисления отклонений от термохимической аддитивности, выдвинув одновременно собственную концепцию, сущность которой сводится к утверждению принципа аддитивности в молекулах с сопряженными связями.

По мнению В. М. Татевского, вычисление отклонений от аддитивности для ароматических углеводородов лишено физического смысла, так как в ароматических углеводородах нет простых и двойных связей.

Конечно, в бензоле нет двойных связей типа этиленовых. Однако из этого вовсе не следует, что связи в ароматических углеводородах нельзя сравнивать с этиленовой связью. Сравнение химических свойств бензола и бутадиена с этиленом проводится во всех учебниках органической химии. Разумность этих сравнений, очевидная для

каждого химика, в частности, следует из того, что связи в полиенах и ароматических углеводородах существенно различаются по своим свойствам, в большей или меньшей степени отличаясь от олефиновых связей. Это дало повод химикам говорить о различной степени «ароматичности» циклических углеводородов с сопряженными связями.

На это же указывают и физические исследования. Так установлено, что в многоядерных углеводородах межатомные расстояния изменяются в пределах от 1,36 до 1,45 Å [7], т. е. достигают значений, которые имеют «двойные» и «простые» связи в стильбене. Известно также, что в длинной цепи сопряженных связей происходит выравнивание «простых» и «двойных» связей. Вся совокупность химических и физико-химических данных указывает на то, что между «простыми», «двойными» и «ароматическими» связями существуют непрерывные переходы. Поэтому сравнение теплот образования со стандартными энергиями связей приводит к закономерным отклонениям от аддитивности для ароматических углеводородов.

С указанными опытными фактами вполне согласуется квантовая трактовка сопряженных связей, которая позволяет с одной точки зрения охватить различные классы углеводородов с сопряженными связями. Это подтверждается приведенным выше фактическим материалом. Вычисляемая методами квантовой химии энергия сопряжения изменяется симбатно с термохимическими отклонениями. Эта симбатность является следствием того, что обе величины дают энергетическую характеристику степени отклонения связей в сопряженных системах от энергии стандартных двухэлектронных связей.

Второе возражение В. М. Татевского против вычисления отклонений от аддитивности основано на том, что в этих вычислениях не учитывают различий в энергиях стандартной тетраэдрической связи и простой тригональной связи в молекулах с сопряженными связями.

В связи с этим возражением заметим, что различие свойств молекул с сопряженными и несопряженными связями нельзя приписать различию свойств тетраэдрической и тригональной связи. Очевидно, бензол нельзя рассматривать, как циклогексатриен, образованный чередованием двойных (этиленовых) и простых тригональных связей типа «простой» связи в бутадиене. Поэтому и отклонение от термохимической аддитивности для бензола не равно утроенной величине отклонения для бутадиена.

Таким образом, это возражение не имеет принципиального значения. Переход от стандартной тетраэдрической к стандартной тригональной связи* приведет лишь к изменению численных значений отклонений от аддитивности, но не нарушит симбатности этих величин и энергий сопряжения.

Далее, В. М. Татевский считает, что представление о неаддитивности молекул с сопряженными связями опровергается возможностью построения термохимической аддитивной схемы для ароматических углеводородов.

В действительности одно утверждение не противоречит другому. Теплоты образования закономерно зависят от химического строения молекул. Этот факт может быть отображен в виде закономерных отклонений от аддитивности при сравнении теплот образования с энергиями набора стандартных связей, единого для всех классов углеводородов. Однако этот же факт можно отобразить и посредством построения частных аддитивных схем, подбирая для каждого класса углеводородов свою систему стандартных связей.

Характерно, что частные аддитивные схемы В. М. Татевского не приводят к однозначному соответствию между энергиями и длиной связи. Так «простая» связь в бутадиене имеет длину 1,45 Å и обладает, согласно В. М. Татевскому, энергией 69,1 ккал. В многоядерных углеводородах также встречаются связи длиной 1,45 Å [7], но они уже характеризуются энергией, лежащей в пределах от 82,3 до 87,6 ккал. Двойная связь в стильбене имеет длину 1,35 Å. Для энергии этой связи В. М. Татевский принимает то же значение, что и для двойной связи в этилене (1,33 Å), т. е. 98,5 ккал, тогда как для связи длиной 1,36 Å в ароматических углеводородах принимается величина, заключенная в указанных выше пределах.

Очевидно, что частные аддитивные схемы В. М. Татевского представляют не больше, чем эмпирические правила, ограниченно передающие закономерную зависимость теплоты образования от строения молекулы для отдельных классов углеводородов.

Возможность построения подобных частных аддитивных схем не только не противоречит квантовой трактовке сопряженных связей, но непосредственно следует из нее. Так, сам В. М. Татевский указывает на возможность построения аддитивной схемы для обменной энергии π-электронов в ароматических углеводородах. Такую же схему можно построить и для молекул, в которых сопряжены двойные связи с фенильными кольцами и друг с другом. Для этого достаточно принять для обменной энергии π-элек-

* В реальных молекулах «простая» тригональная связь всегда обладает некоторой двоесвязанностью, благодаря сопряжению связей. Энергию и длину «стандартной» тригональной связи можно найти только путем ненадежных теоретических расчетов или путем экстраполяции. Для энергии стандартной тригональной связи, повидимому, следует принять величину на несколько б. калорий большую, чем для тетраэдрической связи, для длины—величину, близкую к 1,50 Å.

тронов «простой» связи типа связей в дифениле, стироле и бутадиене величины: 0,38, 0,42 и 0,47 β, а для двойной связи величину 2β. (Заметим, кстати, что этим самым опровергается утверждение В. М. Татевского, что степень двоесвязанности «простой» связи в перечисленных выше молекулах равна нулю.) Однако и здесь связям одной и той же длины, входящим в молекулы различных классов углеводородов, придется приписать различные значения энергий π-электронов.

Наконец, В. М. Татевский считает, что квантовая трактовка сопряженных связей опровергается постоянством длины двойной связи в этилене, стироле и бутадиене. Действительно, из квантовой теории следует, что двойные связи в бутадиене и стироле должны быть длиннее, чем в этилене. Однако расчет показывает [1], что это удлинение должно составлять лишь около 0,01 Å (см. табл. 1). Эта величина лежит в пределах точности измерений. Поэтому наблюдающееся «постоянство» длины двойной связи в указанных соединениях не опровергает квантовую трактовку сопряженных связей.

Очень точные измерения межатомных расстояний, выполненные в последние годы для некоторых ароматических соединений, оказались в неплохом согласии с квантовой теорией сопряженных связей [6, 7, 10]. Заметим также, что длина «простой» тригональной связи в бутадиене и стироле 1,45 Å, которая рассматривается В. М. Татевским, как независимый элемент аддитивной схемы, путем квантово-химических расчетов может быть получена из данных для двойной связи в этилене и ароматической связи в бензоле (см. рис. 1).

Выводы

В настоящей статье сделана попытка дать простое изложение физической сущности квантовой трактовки сопряженных связей и метода сравнительного рассмотрения углеводородов с сопряженными связями, основанного на понятии о стандартных связях. При этом дано точное определение таким понятиям, как термохимическое отклонение от аддитивности и энергия сопряжения.

Из этого изложения видно, что все возражения, выдвинутые В. М. Татевским против квантовой трактовки сопряженных связей, совершенно неосновательны. С другой стороны, аддитивная схема В. М. Татевского, если ее рассматривать как некоторую теоретическую или обобщающую факты концепцию, в той ее части, которая касается молекул с сопряженными связями, ничего не добавляет к квантовой теории сопряженных связей*. Все энергетические и геометрические закономерности, которые в рамках аддитивной схемы В. М. Татевского рассматриваются вне всякой связи друг с другом, являются следствием квантово-химического рассмотрения сопряженных связей и могут быть понятны с единой точки зрения. Мы уже не говорим о том, что квантово-химическая теория сопряженных связей позволяет подойти к пониманию значительной совокупности химических (и частично оптических) свойств молекул.

Концепция В. М. Татевского по существу отрицает одну из основных идей теоретической химии, идею о «сопряжении» связей.

В заключение необходимо поставить вопрос: почему В. М. Татевский отбрасывает квантовую трактовку сопряженных связей и пытается заменить ее своей концепцией аддитивности?

Ответ на этот вопрос легко получить, ознакомившись с цитированными выше статьями В. М. Татевского. Дело в том, что автор этих статей не проводит различия между объективным, физическим содержанием квантово-химической теории и условно формалистической, методологически порочной системой изложения и толкования результатов квантовой химии, основанной на «резонансной» аналогии (Л. Паулинг) и известной под названием «теории резонанса». Это ясно видно из того, что В. М. Татевский везде излагает идеи квантовой химии в нарочито «резонансной» форме, не давая в то же время никаких пояснений относительно физического содержания квантово химических представлений.

Отбрасывая квантово-химическую теорию сопряженных связей без сколько-нибудь серьезного ее рассмотрения и заменяя ее идеей аддитивности, М. В. Татевский полагает, что ведет борьбу с «теорией резонанса». Неосновательность этой точки зрения очевидна хотя бы потому, что все результаты квантово-химического рассмотрения сопряженных связей могут быть получены на основе метода молекулярных орбит, в котором вообще отсутствует понятие о «резонансных структурах». Поэтому при рассмотрении этим методом молекул с сопряженными связями не может быть и речи о «резонансе структур».

Москва

Поступила
11.IV.1952

* Разумеется, эмпирические правила для вычислений теплот образования, найденные В. М. Татевским, могут найти практическое применение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, 23, 761, 1949.
2. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, 24, 1326, 1950.
3. D. Roberts a. E. Skinner, Trans. Farad. Soc., 45, 339, 1949.
4. В. М. Татевский, В. В. Коробов, и Э. А. Менджерицкая, ДАН, 74, 743, 1950.
5. A. Magnus, H. Hartmann u. F. Becker, Zs. f. phys. Chem., 197, 75, 1951.
6. Б. М. Михайлов, Acta phys. chim. URSS, 21, 387, 1946.
7. J. Robertson. Journ. chim. phys., 47. 41, 1950.
8. В. М. Татевский, Вестн. Моск. ун-та, № 10, 53. 1950.
9. В. М. Татевский, Журн. физ. химии, 25, 241, 1951.
10. C. Conlson, R. Daudel, J. Robertson, Proc. Roy. Soc., 207, 306, 1951

ОБ ОДНОЙ ПОПЫТКЕ СВЕСТИ РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКИХ СЛОЕВ К ЭЛЕКТРОВЯЗКОСТНОМУ ЭФФЕКТУ

Б. В. Дерягин и М. М. Кусаков

В работах, появившихся в ряде журналов в 1937—1941 гг., нами было показано [1], что если к твердой поверхности, расположенной в жидкости, прижать пузырек газа радиуса r и обеспечить наступление равновесного состояния, то толщина смачивающей пленки, отделяющей пузырек от поверхности, приобретает вполне определенное равновесное значение h, являющееся однозначной функцией избыточного капиллярного давления в пузырьке $\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$, где σ — поверхностное натяжение жидкости.

Считая, что капиллярное давление Δp уравновешивается противодавлением пленки P, избыточным по сравнению с гидростатическим давлением в объемной фазе и названным расклинивающим давлением, мы можем, производя измерения толщин пленок h для пузырьков с разными значениями r, определить зависимость P от h. Эта зависимость была названа изотермой расклинивающего давления и была определена для ряда жидкостей, в том числе растворов электролитов.

В двух статьях Эльтона, посвященных установлению электровязкостного эффекта [2, 3], автор пытается свести к этому эффекту также исследованное нами расклинивающее действие тонких смачивающих пленок, опровергнув наши выводы.

По мнению этого автора, толщина пленки между твердой стенкой и прижатым к ней пузырьком определяется исключительно вязким сопротивлением, мешающим ее утоньшению и возрастающим с утоньшением пленки не только вследствие чисто геометрических причин, аналогичных действующим в законе Пуазейля, но и вследствие «электровязкости» — специфического действия ионной атмосферы, дополнительно повышающего сопротивление течению в тонкой пленке тем больше, чем меньше толщина последней.

Следует прежде всего отметить, что сама претензия Эльтона приписать целиком себе приоритет исследования электровязкости лишена основания. Задолго до работ Эльтона были опубликованы работы Смолуховского [4], в которых этот же эффект был применен при трактовке вязкости коллоидных растворов, причем для последней получено выражение:

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 + k\varphi \left[1 + \frac{1}{\lambda\eta_0 r^2} \left(\frac{D\zeta}{2\pi} \right)^2 \right] \right\}, \qquad (1)$$

где η_0, D и λ — вязкость, диэлектрическая проницаемость и удельная электропроводность дисперсионной среды, φ — объемная концентрация дисперсной фазы, r — радиус ее частиц, ζ — дзета-потенциал, k — численный коэффициент 2,5. Механизм повышения вязкости под влиянием ζ-потенциала, количественно рассмотренный Смолуховским, не отличим от механизма, использованного Эльтоном при трактовке вязкого течения в тонких пленках.

Далее, касаясь теории сил отталкивания между заряженными поверхностями, находящимися в растворе электролита и объясняющих часть расклинивающего давления, имеющую электростатическое происхождение, Эльтон допускает полное искажение действительности. Он пишет ([2], стр. 259): «Равновесное расстояние между двумя заряженными плоскими поверхностями, погруженными в жидкость (в отсутствии внешних сил, стремящихся уменьшить это расстояние), было вычислено теоретически Фервеем и Овербеком (1946) и Левиным и Дубе (1939) и найдено значительно меньшим по порядку величин (от 0 до 50 A)*; Скофильд (1946) произвел вычисления, приведшие к равновесным расстояниям, близким в ряде случаев к найденным Дерягиным и Кусаковым, но не смог объяснить влияние концентрации ионов...»

Здесь что ни слово, то ошибка или искажение фактов.

1. Впервые отталкивание заряженных поверхностей, помещенных в растворе электролита, было вычислено теоретически (в 1937 г.) одним из нас [5], в дальнейшем

* По сравнению с толщинами от 300 до 1700 Å, найденными в наших измерениях 1937 г. [1], цитированных Эльтоном.

эти расчеты были уточнены и специально распространены на случай смачивающих пленок [6, 7]. Соответствующие работы ряда авторов [8—11] появились позже.

2. Расчеты Левина и Дубе [11] в корне ошибочны, приводя не к отталкиванию, а притяжению одноименно заряженных плоских поверхностей. Эта ошибка была вскрыта одним из нас [12], а позднее Фервеем [13] и признана Левиным [14].

3. Лишено смысла говорить о равновесном расстоянии при отсутствии внешнего давления, так как это расстояние с уменьшением давления стремится к бесконечности. Поэтому ссылка Эльтона на расчеты Фервея и Левина с указанием толщин, меньших 50 Å, способна вызвать только крайнее изумление таким безответственным обращением автора с фактами.

4. Вычисления Скофильда [15], основанные на указанной теории отталкивания одноименно заряженных поверхностей, объясняют, в противоположность утверждению Эльтона, также неизвестно на чем основанному, влияние концентрации электролита, если дополнительно учесть ту часть расклинивающего давления, которая зависит от межмолекулярного взаимодействия смачивающей пленки с «подкладкой».

Такой же низкий теоретический уровень характеризует попытки автора применить эффект электровязкости к вопросу о кинетике установления равновесной толщины смачивающей пленки между пузырьком и твердой стенкой.

Следует прежде всего отметить, что в основе расчетов автора лежит грубая ошибка*, заключающаяся в том, что потенциал в плоскости симметрии между двумя заряженными плоскостями произвольно полагается равным нулю. Автор избежал бы этой ошибки, если, хотя бы бегло, просмотрел те работы по теории отталкивательных сил, которые он цитировал. Не менее элементарна вторая ошибка, заключающаяся в использовании при расчетах кинетики сближения двух параллельных плоскостей выражения для эффективной вязкости, применимого только для толщин, больших по сравнению с толщиной ионных атмосфер. Это делает расчеты автора, примененные им к противоположному случаю, порочными в своей основе, а выводы — неверными даже качественно.

Сплошным недоразумением является попытка применить формулы, развитые для двух твердых плоскостей, к скорости утоньшения смачивающей пленки между твердой стенкой и пузырьком.

Гидродинамическая задача в обоих случаях настолько различна, что подобная попытка даже не заслуживает подробного критического разбора. При этом Эльтон в качестве достаточного условия допустимости такой трактовки выдвигает [2] (стр. 273) условие малости $\frac{\Delta h}{\rho}$, где ρ — радиус площадки, покрытой пленкой, Δh — максимальная разность толщин этой пленки. Порочность подобного критерия настолько очевидна, что не требует опровержения. Сам эксперимент наглядно показывает полную несостоятельность подобной трактовки, обнаруживая, что время установления равновесной толщины зависит от местоположения соответствующей точки смачивающей пленки, изменяясь от очень малой величины - порядка секунды для точек на ее периферии до сравнительно большой - порядка 10^3 и более секунд — на центральных участках.

Кроме того, «теоретическое» обоснование Эльтона невозможности достижения равновесной толщины смачивающей пленки под пузырьком не учитывает двух обстоятельств:

1. Установление равновесной толщины за счет испарения избыточного количества жидкости.

2. В наших опытах пузырек, чтобы избежать образования с самого начала неравновесного профиля, прижимался к твердой пленке м е д л е н н о и постепенно, с применением специального держателя (при помощи микроманипулятора). Если бы Эльтон прочел соответствующее описание [1] критикуемых им экспериментов, то он должен был бы обратить внимание на это обстоятельство.

Спрашивается, какую цену после всего этого имеет вычисленная Эльтоном и изображенная графически (см. рис. 4 в [2] на стр. 273) зависимость толщины ** (в каком месте?) смачивающей пленки от обратного радиуса пузырька и какое право имел автор сравнивать эту мнимо теоретическую кривую, к тому же приведенную на рис. 4 в произвольных единицах, с нашими экспериментами?

Более яркий пример тенденциозности и недостаточной научной добросовестности трудно было бы найти, если бы не обратиться ко второй, экспериментальной работе того же Эльтона [3], к которой он, впрочем, и сам приглашает обратиться и в которой, по его заверению, подтверждены выводы об электровязкостной природе полученных нами изотерм расклинивающего давления. В этой работе автор претендует на то, что, повторив наши эксперименты [1], он принужден был придти к другим выводам, отрицающим существование сил отталкивания между поверхностями стекла и газового пузырька, т. е. отрицающим существование равновесного расклинивающего давления.

Посмотрим прежде всего, в какой мере удовлетворяет требованиям элементарной

* Она была замечена автором в позднейших работах, но в рассматриваемых статьях осталась неисправленной и, следовательно, оказывает влияние на приведенные расчеты.

** Достигаемой, по Эльтону, за 1 час (почему взят именно один час?).

добросовестности утверждение Эльтона ([3], стр. 275), что он постарался п о в т о р и т ь и расширить наши эксперименты.

Нетрудно видеть, что описанные автором опыты соответствуют наблюдениям смачивающей пленки неравновесной и потому неравномерной толщины, образующейся между стеклянной поверхностью и свободно посаженным пузырьком. Хотя и в этом случае расположенная на периферии в виде кольца («барьера») часть смачивающей пленки довольно быстро успевает принять равновесную толщину, все же значительно точнее, удобнее и проще определять эту последнюю по наблюдениям смачивающей пленки после того, как она по всей своей площади примет равномерную толщину. Это рационально еще и потому, что равномерная толщина пленки служит неопровержимым признаком и д о к а з а т е л ь с т в о м р а в н о в е с н о г о с о с т о я н и я смачивающей пленки и способна сразу же опровергнуть предположения Эльтона о роли вязкости и «электровязкости» в наших измерениях. Если бы остаточная толщина пленки была обязана вязкостным сопротивлениям, то, как ясно всякому, имеющему какое-нибудь представление об элементах гидродинамики, равномерность толщины смачивающей пленки на всей ее площади (не говоря уже об ее неизменности во времени) была бы совершенно невозможна.

По этой причине все без исключения приведенные нами в статьях изотермы расклинивающего давления были получены на основании наблюдений смачивающей пленки после установления в ней равномерной и, следовательно, всюду равновесной толщины.

Поэтому заявление Эльтона, что он повторил наши эксперименты, не соответствует действительности и может ввести читателей в заблуждение. Ознакомление же с текстом статьи Эльтона убеждает в том, что он воспользовался для «опровержения» наших данных искаженным вариантом примененной нами методики. Искаженным этот вариант оказался, в особенности, ввиду применения в корне неправильного, следует прямо сказать, порочного способа расчета, путем «экстраполяции», определения минимальной толщины пленки по одной из двух формул:

$$l = A + Bh, \quad l = A + Bh + Ch^2, \tag{2}$$

где h — толщина пленки в двух соседних участках, расположенных на расстояниях ρ и $\rho + l$ от центра пленки. Всякому, знакомому с элементарной математикой, ясно, что вблизи минимума величины h ни одна из этих двух формул не пригодна ни в каком приближении, так как вблизи минимума, при уменьшении h за пределы соответствующего минимального значения, l должно, переходя через нуль, как известно, становиться мнимым. Между тем, согласно формулам (2) l вблизи значения $l = 0$ может самое большее менять знак. Примененный Эльтоном порочный метод расчета дает, как нетрудно сообразить, заведомо заниженные значения минимальной толщины, что лишает его выводы всякой убедительности, свидетельствуя только о неумении правильно обрабатывать результаты наблюдений.

Впрочем, даже независимо от этого, всякое доверие к цифрам Эльтона подрывает ознакомление с приведенной им же [3] на стр. 283 (рис. 4) и воспроизведенной нами на рис. 1,*а* фотографией, якобы соответствующей смачивающей пленке, профиль которой изображен на его рис. 5, помещенном под ней (см. рис. 1,*б* в этой статье).

Эта фотография, как может убедиться каждый, знакомый с элементарной оптикой, не отличима от фотографии обычных ньютоновских колец, приведенной на рис. 2,*а** и соответствующей минимуму толщины (рис. 2, *б*) только в центре картины, но нигде в другом ее месте. Истинная картина интерференции для пленки с барьером, изображенной в сечении на рис. 5 статьи Эльтона [3], ничего общего с фото рис. 4 той же статьи Эльтона иметь не может, как может в этом убедиться читатель, взглянув на рис. 7 нашей статьи 1937 г. [1], воспроизведенный на рис. 3, *а* и 3, *б*. Спрашивается, почему этого не обнаружил сам Эльтон? Не объясняется ли это неразборчивостью в методах опровержения чужих работ, при которой, в частности, ознакомление с этими работами не обязательно?

В дополнение приводим на рис. 4, *а* и 4, *б* соответствующую фотографию интерференционной картины, полученную нами при равновесном состоянии смачивающей пленки, отвечающем равномерной толщине ее. Эти данные, приведенные в нашей статье ([1], рис. 10) Эльтон также игнорирует.

Все это делает излишним разбор и обсуждение полученных Эльтоном «экспериментальных» результатов, приведенных на рис. 6—10 [3] с целью убедить читателя в том, что равновесная толщина пленки, достигаемая при $T \to \infty$, равна нулю.

В частности, ни малейшего значения не может иметь указание Эльтона на «сходство» его кривых рис. 8 и 9 [3] с нашими, поскольку методика Эльтона измерения толщин пленки является в принципе ошибочной. Всякому объективному читателю достаточно взглянуть на рис. 10 интерференционной картины, помещенной в нашей статье [1] и воспроизведенной в настоящей статье на рис. 4, чтобы убедиться в противоположном, т. е. что равновесная толщина пленки вовсе не равна нулю. Это же неопровержимо вытекает из того, что в ряде экспериментов [16—17] одинаковая равновесная толщина [при том на всей площади смачивающей пленки (рис. 4, *а* и 4, *б*)] получалась,

* Этот снимок был нами специально сделан при освещении светом с $\lambda = 589$ mμ пластинки в контакте с линзой с радиусом кривизны 10 см.

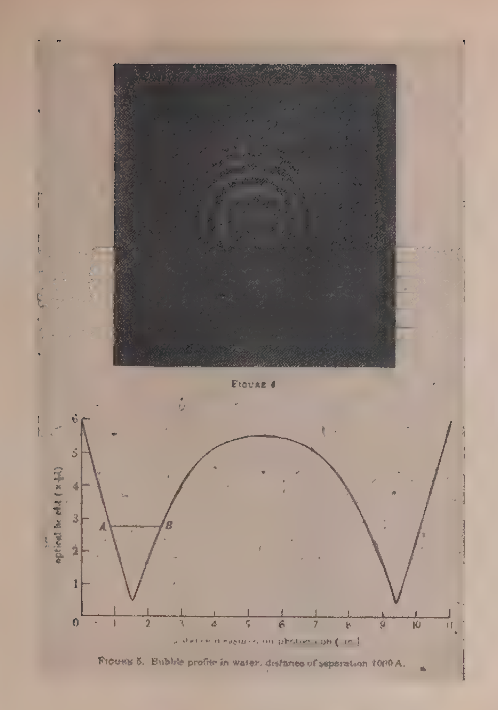


Рис 1. Взят из статьи Эльтона [3], стр. 283, фиг. 4 и 5 «Профиль пузырька в воде: разделяющее расстояние 1000 Å»

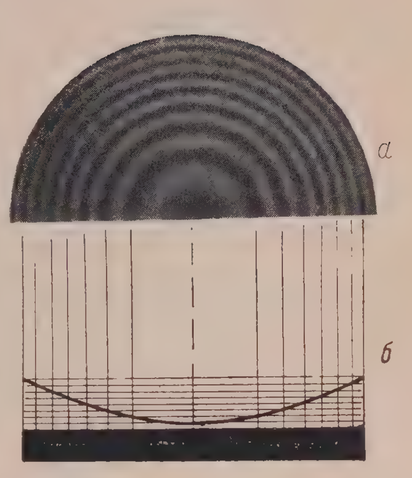


Рис. 2. Интерференционная картина обычных ньютоновских колец (*а*) и профиль слоя воздуха (*б*)

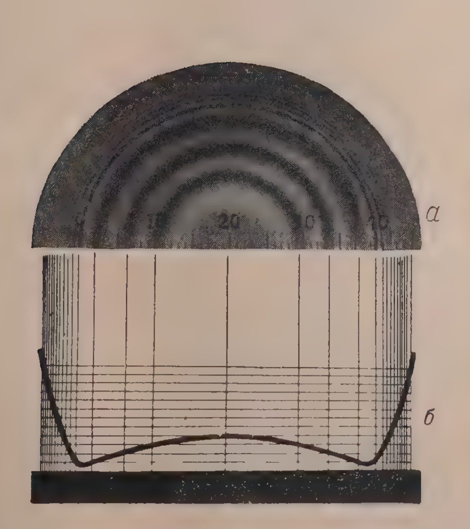


Рис. 3. Интереференционная картина неравновесной смачивающей пленки (*а*) и ее профиль (*б*)

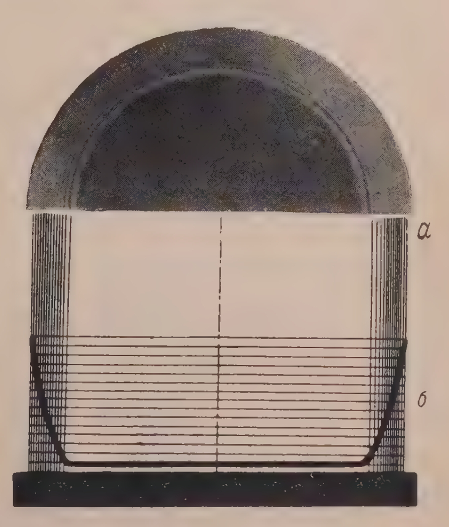


Рис. 4. Интерференционная картина равновесной смачивающей пленки (*а*) и ее профиль (*б*)

как в результате утоньшения первоначально более толстой, неравномерной толщины пленки, так и в результате утолщения первоначально более тонкой (в центральных частях) смачивающей пленки (с этой целью смачивающий слой подвергался в центральной его части некоторому утоньшению путем нагрева помещенной под ним проволочкой, по которой пропускался ток; после выключения тока можно было наблюдать постепенное утолщение смачивающей пленки до прежней равновесной и притом всюду равномерной толщины).

Кстати, в своем стремлении интерпретировать процесс утоньшения смачивающей пленки под пузырьком только на основе учета вязкости и электровязкости, Эльтон [2, 3] игнорирует также процесс изотермической перегонки жидкости с пленки на вогнутые стенки пузырька за счет зависимости упругости пара от кривизны поверхности жидкости. В наших опытах мы наглядно наблюдали влияние этого процесса, облегчающего и ускоряющего установление равновесного состояния смачивающей пленки (если вначале оно было нарушено), определяемого равновесием между расклинивающим давлением и избыточным давлением, имеющимся внутри пузырька по первому закону Лапласа. В то же время установление и длительное сохранение равновесной толщины смачивающей пленки служит доказательством того, что в наших опытах однородность температуры внутри пузырька была вполне обеспечена.

Одновременно в статье Эльтона содержится критика и повторение экспериментальной работы Эверсоля и Лара [18], в которой измерялся равновесный зазор между плоской кварцевой поверхностью и лежавшей на ней кварцевой линзой в присутствии ряда жидкостей.

Следует заметить, что постановка и интерпретация этих экспериментов как Эверсолем и Ларом, так и Эльтоном, весьма наивны в теоретическом отношении, в особенности, поскольку они игнорируют то, что в отличие от наших опытов [1], в опытах с линзой жидкая прослойка имела неравномерную толщину, в связи с чем сравнение с нашими опытами требует специального пересчета с учетом веса Q и радиуса кривизны линзы R. Основой этого пересчета может служить разработанная одним из нас [19] феноменологическая теория равновесного взаимодействия F гладких и выпуклых поверхностей в любых средах, приводящая в рассматриваемом случае к выражению для силы взаимодействия F:

$$F = 2\pi R \int\limits_{H}^{\infty} P(h)\, dh,$$

где $P(h)$ — расклинивающее давление для случая плоскопараллельного зазора ширины h между поверхностями той же природы, заполненного той же средой; H — ширина зазора между выпуклыми поверхностями в самом узком месте. Для получения порядковой оценки положим, в согласии с нашими экспериментами, что $P(h) \approx ch^{-n}$, где n лежит в пределах 2—3, тогда мы получим:

$$F = 2\pi \frac{RHP(H)}{n-1}.$$

Из этой формулы видно, что, для того чтобы получить в своих опытах толщину H того же порядка — 10^{-5} см, что и в наших [1] экспериментах, при которых P не превышало 10^3 дин/см^2, Эверсоль, Лар и Эльтон должны были позаботиться о том, чтобы линза давила на прослойку жидкости не всем своим весом, а только с силой, равной

$$F = \frac{10^2 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3}{n-1},$$

т. е. с силой меньше 1 дины. Примененное же этими авторами давление Q от собственного веса линзы было, повидимому, выше, по меньшей мере, в 10^4 раз. Неудивительно, что в этом случае получилась толщина настолько меньшая толщин, измеренных в наших опытах, что она не могла быть с уверенностью измерена методом, основанным на измерении диаметров ньютоновских колец*. Кроме того, никоим образом нельзя считать, что изотерма расклинивающего действия $P(h)$ одинакова для слоя жидкости между газом и твердой стенкой и для слоя жидкости, заключенного между двумя твердыми стенками.

Существенно при этом добавить, что Эльтон приводит данные, чрезмерная «точность» которых способна вызвать не только недоумение, но и подозрения в том, что эти данные выбраны из ряда измерений по признаку минимальных отклонений и не соответствуют средней экспериментальной ошибке. Так, например, из цифр в столбце 3 табл. 3, стр. 279 [3] мы видим, что, во-первых, средняя толщина воздушного зазора равна 4 Å. Между тем, даже в 10 раз большая толщина зазора, как показал наш опыт,

---

* Отметим, что, цитируя статью одного из нас [20] по измерению упругости тонких слоев воды, Эверсоль и Лар не упоминают, что примененный ими метод измерения зазора был заимствован из этой же статьи.

не может быть достигнута без специальных мер по удалению прилипших к поверхностям пылинок, а толщина 4 Å вообще нереальна ввиду того, что неровности поверхности стекла имеют всегда бо́льшую высоту; во-вторых, из того же столбца 3 табл. 3 следует, что средняя ошибка измерения толщины в опытах Эльтона была меньше 10 Å. Мы считаем, что подобная точность — порядка $^{1}/_{700}$ длины волны света — примененным интерференционным методом вообще не может быть обеспечена. Некоторые детали измерений, наоборот, указывают на серьезные дефекты в проведении измерений. Так, на стр. 277 [3] Эльтон сообщает, что измерялись внутренние и внешние (!) радиусы ньютоновских колец (чтобы затем брать среднеарифметические их значения). Таким образом, вместо общепринятого использования мест максимальной черноты, имеющих определенный смысл, измерялось нечто, не имеющее определенного смысла и местоположения. Это также говорит о недостаточном методическом уровне работы Эльтона.

В итоге следует придти к выводу, что попытка Эльтона свести эффект расклинивающего действия к электровязкостному эффекту и тем самым «опровергнуть» существование равновесного расклинивающего давления тонких слоев жидкостей и его зависимость от толщины, является совершенно несостоятельной. Обе статьи Эльтона в теоретическом и в экспериментальном отношении не выдерживают никакой критики; при этом Эльтон обнаруживает недостаточное знакомство с работами, которые он цитирует и пытается критиковать, допуская и прямые искажения их содержания.

Проявленные же Эльтоном тенденциозность и научная недобросовестность являются почти беспрецедентными в научной литературе.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
14.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Дерягин и М. М. Кусаков, Изв. АН СССР, серия химич., № 5, 1119, 1937; Acta Phys. Chim. URSS, **10**, 25, **153**, 1939; см. также ДАН, **23**, 670, 1939; Trans. Farad Soc., **36**, 203, 1940, Колл. журн., 6, 291, 1940.
2. G. Elton, I, Proc. Roy. Soc. (A), **194**, 259, 1948.
3. G. Elton, II, Proc. Roy. Soc. [A], **194**; 275, 1948.
4. M. Smoluchowski Koll. Z., **18**, 194, 1916; W. Hardy, Zs. phys. Chem., **33**, 398, 1900.
5. Б. В. Дерягин, Изв. АН СССР, сер. химич., № 5, 1153, 1937; Acta Phys. Chim. URSS, **10**, 333, 1939; Колл. журн., **6**, 292, 1940; **7**, 285, 1941.
6. А. Н. Фрумкин, и А. В. Городецкая, Acta Phys. Chim URSS, **9**, 327, 1938.
7. Б. В. Дерягин, Колл. журн., **6**, 291, 1940; Trans. Farad. Soc., **36**, 730, 1940; Б. В. Дерягин и Л. Д. Ландау, Acta Phys. Chim. URSS, **14**, 633, 1941; ЖЭТФ, **15**, 662, 1945 (поступила в редакцию в 1941).
8. E. Verwey, Res. Rep., **1**, 33, 1945; J. Phys. a. Coll. Chem., **51**, 631, 1947; E. Verwey a. J. Oberbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, New York — Amsterdam, 1948.
9. I. Langmuir, J. Chem. Phys., **6**, 873, 1938; Science, **88**, 430, 1938.
10. P. Bergmann, P. Low-Beer a. H. Zocher, Zs. phys. Chem. (A), **181**, 301, 1938.
11. S. Levine, Proc. Roy. Soc., **170**, 145, 1939; **170**, 165, 1939; S. Levine a. G. Dube, C. R., **208**, 1812, 1939; Trans. Farad. Soc., **35**, 1125, 1939; **36**, 215, 1940.
12. Б. В. Дерягин, Колл. журн., 6, 291, 1940; Trans. Farad. Soc., **36**, 203, 1940
13. E. Verwey a. J. Oberbeek, Trans. Farad. Soc., **42** B, 117, 1946.
14. S. Levine, Trans. Farad. Soc., **42** B, 128, 1946.
15. R. K. Schofield, Trans. Farad. Soc., **42** B, 219, 1946.
16. Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков и Л. С. Лебедева, ДАН, **23**, 670, 1939.
17. М. М. Кусаков и А. С. Титиевская, ДАН, **28**, 333, 1940.
18. Eversole a. Lahr, J. Chem. Phys., **9**, 686, 1941.
19. В. В. Дерягин, Журн. физ. хим., **6**, 1306, 1935; Koll. Z., **69**, 155, 1934.
20. Б. В. Дерягин, Журн. физ. хим., **3**, 29, 1932; Zs. f. Phys., **34**, 657, 1933.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛА РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫМ АНАЛИЗОМ

А. Д. К. Вильсон

Письмо А. И. Китайгородского [1] под таким же названием, что и это письмо, поднимает ряд интересных вопросов, касающихся симметрии центра инверсии и псевдосимметрии центра инверсии в кристалле. То, что псевдосимметрия различного типа может встретиться в кристалле, представлялось мне возможным с самого начала моей работы в этом направлении; однако из-за трудностей рассмотрения проблемы в общем виде в опубликованных работах на это были сделаны лишь краткие замечания, например, предостережение в разделе 2,4 моей работы [2], а также утверждение, высказанное в моей работе [3]. Я полностью согласен с основными положениями А. И. Китайгородского, что все степени псевдосимметрии могут встретиться в кристалле и что невозможно доказать наличие истинного центра симметрии статистическими методами. Во всяком случае сведения о том, что структура обладает хотя бы приблизительным центром симметрии, будут очень полезны на первых стадиях структурного анализа, а эти сведения могут быть получены из исследования функции распределения интенсивностей рентгеновских отражений. Отсутствие наблюдаемого пьезоэлектрического или пироэлектрического эффектов может происходить благодаря какой-либо внутренней компенсации, и не обязательно из такого факта следует наличие псевдосимметрии. Далее, если отклонение от истинной симметрии центра инверсии измеримо, то оно будет обнаружено отдельным изучением отражений, возникающих при малых и при больших углах, так как распределение интенсивностей отражений при малых углах будет характерным для наличия центра инверсии, а распределение интенсивностей при больших углах будет приближаться к характеристике кристалла без центра симметрии. Указание на такую возможность было сделано на Втором интернациональном конгрессе по кристаллографии, происходившем в Стокгольме [4]. Такие же соображения могут быть применены и к другим разновидностям статистического метода, как, например, к варианту, изложенному в работе [3], или к методу средних [5].

Я очень благодарен А. И. Китайгородскому за то, что он в своей заметке [1] поставил под сомнение справедливость пространственной группы, приписанной трифенилфосфору. Наблюдаемые погашения для этого соединения суть $h0l$ для h нечетного и $0k0$ для k нечетного. Из-за ошибочной интерпретации синтеза Паттерсона [6] было сделано заключение, что истинная винтовая ось отсутствует и что погашения $0k0$ носят случайный характер. Возвратившись к определению пространственной группы трифенилфосфора, мы нашли, что погашения $0k0$ наблюдаются до $k = 15$ и что синтез Паттерсона может быть истолкован иными способами. Таким образом, нет никаких оснований приписывать трифенилфосфору какую-либо другую, нежели совершенно очевидную и наиболее распространенную группу $P2_1/a$. Если бы работа А. И. Китайгородского [7] была нам известна в 1948 г., как она известна нам сейчас, то маловероятно, чтобы возможность группы $P2/a$ рассматривалась серьезно. Во всяком случае ошибки в интерпретации функции распределения интенсивностей сделано не было: ошибочно был интерпретирован синтез Паттерсона.

Кардифф (Англия)

Поступила
3.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Китайгородский, Журн. физ. хим., 25, 127, 1951.
2. A. J. C. Wilson, Acta Cryst., 2, 318, 1949.
3. A. J. C. Wilson, Research, 4, 141, 1951.
4. A. J. C. Wilson, Il nuovo cimento, 9, 1, 1952.
5. A. J. C. Wilson, Acta Cryst., 3, 258, 1950.
6. E. R. Howwels, D. C. Phillips a. D. Rogers, Acta Cryst., 3, 210, 1950.
7. А. И. Китайгородский, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 278, 1947.

БИБЛИОГРАФИЯ

О КНИГЕ Д. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКОГО «ДИФФУЗИЯ И ТЕПЛОПЕРЕДАЧА В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ» [1]

Л. И. Комарова

Данная книга посвящена вопросам макроскопической кинетики. В ходе изложения материала автор сочетает кинетику с теорией диффузии, теорией теплопередачи и гидродинамикой, причем из предисловия следует, что возможность такого сочетания представляется специалистам по химической кинетике «неожиданной».

Основной недостаток данной книги заключается в том, что автор, стремясь рассматривать законы химической кинетики в сочетании с законами диффузии и теплопередачи, вместе с тем фактически отрывает эти законы от реальных условий, в которых протекают химические реакции. Так, автор совершенно не учитывает роли перемещения компонентов, вызванного самой реакцией.

В первой главе автор приводит сведения из теории диффузии и теплопередачи, где он рассматривает теплопроводность и диффузию в неподвижной среде, свободную и вынужденную конвекцию, ламинарные и турбулентные режимы, коэффициенты турбулентного обмена при пульсации скоростей ветра и тому подобные явления, имеющие место в системах, в которых никакие химические реакции не протекают.

Во второй главе, посвященной диффузионной кинетике, автор указывает, что протекание химической реакции определяется не только истинной химической кинетикой на поверхности, но и скоростью транспорта реагирующих веществ к этой поверхности.

Последнее заключение автора оправдывается опытом и не может вызвать никаких возражений. Однако в дальнейшем своем рассуждении автор отходит от реальных условий, считая, «что условия диффузионного транспорта могут считаться приближенно не зависящими от протекания химической реакции на поверхности».

Автор указывает, что скорость транспорта реагирующих веществ к поверхности определяется молекулярной и конвективной диффузией, не связанной с ходом реакции. Данное исходное положение не соответствует фактам.

В действительности при повышении скорости реакции скорость удаления продуктов от межфазовой поверхности возрастает. Ускоренное же удаление продуктов, в свою очередь, ведет к более быстрому подводу свежих компонентов, вступающих в реакцию.

Обозначим концентрацию реагирующего вещества в объеме через c, а концентрацию его у поверхности через c'. Скорость реакции на поверхности зависит от c'. Следовательно,

$$v = f(c'),$$

где v — скорость реакции.

Нет сомнения, что в стационарном или квази-стационарном состоянии скорость реакции должна быть равна количеству вещества, поступающего из объема к поверхности.

Через q обозначим диффузионный поток, т. е. количество вещества, переносимое через единицу поверхности, за единицу времени. Д. А. Франк-Каменецкий принимает, что диффузионный поток определяется разностью концентраций

$$q = \beta (c - c'),$$

где β — константа скорости диффузии.

Следовательно, автор рассматривает процесс подвода вещества в отрыве от процесса удаления продуктов из сферы реакции. Между тем скорость подвода вещества к поверхности тесно связана со скоростью удаления продуктов от поверхности в объем. Опыт показывает, что в силу разности удельного веса исходных веществ и продуктов реакции в момент образования (особенно в реакциях, протекающих с выделением газообразных продуктов) продукты реакции не остаются в сфере реакции. Удаление продуктов от поверхности происходит тем скорее, чем больше продуктов реакции образуется

в единицу времени. Следовательно, диффузионный поток является величиной, зависимой от скорости реакции:

$$q = k \frac{dx}{dt},$$

где $\frac{dx}{dt}$ — скорость реакции, т. е. количество исходного вещества, разлагающегося в единицу времени, k — коэффициент перемещения.

Исходя из этого, мы можем написать, что

$$q = f(R),$$

где R — любой фактор, влияющий на скорость реакции.

В разделе, посвященном кинетике растворения, автор указывает, что протекание химической реакции в диффузионной области наиболее подробно изучено на примерах процессов растворения солей в воде и металлов в кислотах. Уже это сопоставление столь различных процессов, как простое растворение и химическое взаимодействие веществ, указывает на то, что автор не отдает себе отчета в том, что в системе, где протекают химические реакции, возникает качественно иное явление, чем при простом растворении веществ.

Действительно, при растворении соли в воде возникает лишь очень слабая конвекция. Поэтому для более быстрого растворения соли требуется применение механического перемешивания. При растворении же металлов в кислотах в результате выделения газообразных продуктов в системе возникает естественная циркуляция, скорость которой находится в прямой зависимости от скорости реакции. Поэтому при протекании химических процессов в заводских условиях можно часто и не применять механического перемешивания, если организовать естественную циркуляцию так, чтобы она обеспечивала своевременный подвод реагирующих веществ к сфере реакции.

Зависимость скорости реакции от скорости потока свидетельствует о том, что процесс находится в диффузионной области. Заключение автора о том, что скорость реакции не может быть выше скорости диффузии, совершенно верно. Однако при этом автор не учитывает, что скорость диффузии сама является функцией скорости реакции.

Еще Нойес [1] установил, что скорость диффузии реагентов при растворении солей в воде подчиняется закону Фика. Данный вывод Нернст и Бруннер совершенно необоснованно перенесли на процессы растворения металлов в кислотах. При растворении металлов в кислотах возникает турбулизация, интенсивность которой зависит от скорости образования продуктов. Наличие этой турбулизации совершенно не учтено в работах Нернста и Бруннера, между тем она является не только следствием реакции, но и фактором, влияющим на ее скорость. Без естественной или искусственной турбулизации растворение металлов в кислотах не могло бы вообще протекать.

В противовес этим очевидным фактам Д. А. Франк-Каменецкий с сотрудниками при изучении кинетики растворения медной трубки в азотной кислоте различными методами устраняет циркуляцию. Так, для устранения газообразования данные исследователи вводили в систему перекись водорода и, устранив таким образом фактор, без которого реакция практически не может протекать, авторы приступили к изучению макроскопической кинетики растворения металла в кислоте. Для того чтобы данная реакция все же протекала, исследователям пришлось применить искусственные средства для создания необходимой скорости потока, которые, однако, не могут обеспечить полное подобие действительным условиям, имеющим место при протекании реакции.

Можно согласиться с Д. А. Франк-Каменецким в том, что в микрогетерогенных системах диффузия усилена и потому влияние конвекции на процесс ослаблено. Однако опытным путем мы установили, что и в этом случае циркуляция заметно ускоряет химические и биохимические процессы. Наиболее яркими примерами микрогетерогенных процессов являются микробиологические и ферментативные процессы. Установлено [2], что в микрогетерогенных процессах скорость подвода реагирующих веществ к поверхности частицы также находится в прямой зависимости от эффективной скорости реакции.

При рассмотрении условий образования пленки Д. А. Франк-Каменецкий совершенно не учитывает, что скорость образования пленки также связана со скоростью реакции. При малой скорости реакции продукты реакции остаются на месте своего образования, образуя пленку, препятствующую подводу реагирующих веществ к поверхности, на которой протекает химическая реакция. Напротив, при большой скорости реакции скорость удаления продуктов и скорость удаления исходных компонентов весьма значительна, которая при неограниченности притока обеспечивает условия для самоускорения реакции.

При рассмотрении реакций на стенках замкнутого сосуда автор опять прибегает к своему основному тезису, что значение константы скорости диффузии не зависит от скорости реакции.

Третья и четвертая главы посвящены автором стефановскому потоку и неизотермической диффузии. В пятой главе, посвященной химической гидродинамике, автор излагает проблемы распределения скоростей в турбулентном потоке вблизи твердой

поверхности. Здесь же автор излагает теорию Ландау и Левича, согласно которой ламинарный подслой конечной толщины отсутствует. Все эти проблемы излагаются автором в полном отрыве от химических реакций.

Остальная часть книги посвящена автором, в основном, кинетике процессов горения. В шестой главе автор указывает, что «горением называется протекание химической реакции в условиях прогрессивного самоускорения, связанного с накоплением в системе тепла или катализирующих активных промежуточных продуктов реакции». Из данного определения видно, что автор не только определяет, что такое процесс горения, но и пытается вскрыть причины самоускорения данного процесса, вновь не учитывая влияния циркуляции воздуха, возникающего при горении. Между тем самоускорение процесса горения в полной мере можно понять только тогда, когда будет учтено влияние воздушного течения, возникающего в результате данной экзотермической реакции, и приходится удивляться, как автор монографии, посвященной изучению различных видов диффузии, совершенно игнорирует наличие естественной циркуляции, возникающей всегда в процессе горения. При всяком ускорении процесса горения возрастает скорость воздушного течения, которое не только поддерживает, но и усиливает реакцию.

Таким образом, вместо положения Д. А. Франк-Каменецкого о том, что самоускорение процесса горения может быть обусловлено только накоплением в системе тепла, следует считать, что самоускорение процесса горения происходит за счет двух взаимосвязанных факторов: тепла, выделяемого реакцией, и естественной циркуляции, возникающей в результате процесса.

Можно предполагать, что роль катализирующих активных промежуточных продуктов реакции при горении также преувеличены вследствие того, что автор не учитывал самоускорения процесса горения за счет естественной циркуляции.

Таким образом, мы склонны полагать, что деление процессов горения на два независимых вида — теплового и диффузионного — совершенно не обосновано. Во всех случаях происходит выделение тепла, которое, с одной стороны, активирует частицы, с другой стороны снижает удельный вес продуктов реакции, способствуя естественному перемещению компонентов и обеспечивая достаточную степень концентрации реагирующих веществ в сфере реакции.

Теория Я. Б. Зельдовича ([1], стр. 226) является попыткой учета истинной зависимости скорости химической реакции от температуры и концентрации реагирующих веществ. Я. Б. Зельдович полагает, что в процессе реакции и температура и концентрация непрерывно меняются, а следовательно, меняется влияние этих факторов на скорость химической реакции. Я. Б. Зельдович находит, что концентрация реагирующего вещества во фронте пламени меняется не только вследствие протекания реакции, но и вследствие диффузии, однако он также не учитывает, что скорость диффузии реагентов находится в прямой зависимости от скорости реакции и меняется она не только вследствие изменения температуры, а в результате действия двух факторов: температуры и естественной циркуляции.

Теория теплового взрыва построена на допущении, что температура может быть принята одинаковой во всех точках взрывного сосуда. Однако сам Д. А. Франк-Каменецкий указывает, что это допущение не соответствует фактам, ибо всем известно, что воспламенение всегда начинается в точке, из которой пламя распространяется по всему сосуду. Ввиду того что пламя возникает в одной точке, где температура продуктов всегда выше, чем температура исходных реагентов, находящихся в других точках системы, то естественно, что возникает конвекция. Таким образом, сфера реакции превращается как бы в активный центр, порождающий естественную циркуляцию, благодаря чему в сферу реакции вовлекаются все новые и новые частицы исходных веществ. Поэтому приходится сожалеть, что при рассмотрении теории теплового взрыва Д. А. Франк-Каменецкий перестает интересоваться диффузией, хотя книга его посвящена именно диффузии. Для понимания фактов нужно было бы и в этом случае посмотреть, как и куда устремляются продукты и исходные компоненты в процессе реакции.

В конце книги автор доходит до рассмотрения реальных условий, имеющих место при горении. Он совершенно верно заявляет, что процесс горения всегда сопряжен с движением газа, ибо если такое движение и не создается искусственно, то оно всегда возникает самопроизвольно в силу термического расширения. Возникающее в силу этого искривление фронта пламени, связанное с движением газа, приводит к увеличению скорости горения. Однако и здесь автор останавливается на полпути, ибо самоускорение процесса горения он видит только в увеличении поверхности согласно закону площадей. Автор не учел, что при термическом расширении газа возникает поток, уносящий продукты реакции и подводящий исходные компоненты к сфере реакции, и что количество вещества, поступающего в сферу реакции, находится в прямой зависимости от эффективной скорости реакции.

Таким образом, основная ошибка Д. А. Франк-Каменецкого состоит в допущении что скорость диффузии одинакова и при малой и при большой скорости реакции. Д. А. Франк-Каменецкий говорит, что пока скорость реакции мала по сравнению со скоростью диффузии, суммарная скорость определяется истинной кинетикой (так как кислорода для реакции достаточно). Когда скорость реакции велика, то процесс переходит в диффузионную область (так как кислорода для реакции нехватает). Мы уже видели, что эти рассуждения автора не соответствуют действительности, ибо питание

реагирующими веществами происходит значительно лучше при большой скорости реакции.

В заключение нужно сказать, что автор, уделивший большое внимание столь далеким от химической кинетики вопросам, как исследование пульсации скоростей ветра на одном из аэродромов в США и ядерной энергии звезд, совершенно не уделил внимания вопросу организации диффузионных процессов на химических заводах. Между тем опыт показывает, что различные химические процессы требуют различной организации диффузионных процессов. Так, например, в гетерогенных реакциях, протекающих без выделения газообразных продуктов, необходимо применение искусственного перемешивания, в то время как в химических процессах, протекающих с выделением газообразных продуктов, применение искусственного перемешивания необязательно. В этих процессах необходимо организовать естественную циркуляцию так, чтобы она обеспечивала своевременный подвод реагирующих веществ к сфере реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд-во АН СССР, М.—Л, 1947.
2. Л. И. Комарова, Микробиология, том XX, вып. 2, стр. 140, 1951.



АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ФРОСТ

Советская химическая наука понесла большую потерю: на сорок шестом году жизни безвременно скончался выдающийся советский физико-химик, заведующий кафедрой физической химии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, профессор Андрей Владимирович Фрост.

Свою научную деятельность Андрей Владимирович начал в лаборатории профессора А. В. Раковского 25 лет назад, сразу же после окончания Московского университета. После первых работ по свойствам бинарных смесей, по аллотропии и окислению фосфора и по рентгеновской спектроскопии (это исследование является одним из основных в научной литературе по интенсивности *L*-серии химических элементов) А. В. Фрост сосредоточил свое внимание на одной из наиболее актуальных и практически важных областей современной физической химии — на термодинамике и кинетике органического синтеза.

Хотя за последнее время эта область широко разрабатывается и в зарубежной науке, но инициатива применения физико-химических методов к органической химии принадлежит русской химической школе (Н. А. Меншуткин). А. В. Фрост является в советской науке наиболее крупным представителем этого направления. В значительной мере благодаря интенсивной творческой работе А. В. Фроста и его учеников в области физико-химии органических превращений в нашей науке выросла крупная школа термодинамиков-кинетиков, развивших теорию многих важных химических процессов и оказывающих ценную помощь нашей промышленности.

Высокая эффективность научной деятельности Андрея Владимировича объясняется не только его большой научной одаренностью, широкой образованностью и превосходным мастерством физико-химического расчета и эксперимента, но также наличием строгой и обоснованной системы исследования.

По этой системе каждый органический объект как бы «проектируется» на три плоскости (как объемные фигуры в аналитической геометрии): на плоскость статистико-термодинамическую, отражающую молекулярную структуру объекта и его энергетические уровни (момент инерции, характер вращения и колебания атомов, теплоемкость, частоты ротационно-вибрационных уровней); на плоскость кинетическую, отражающую прочность и подвижность связей в объекте при его термической активации; на плоскость каталитическую, отражающую отношение этого объекта к активным поверхностям. В результате наложения этих проекций органическая молекула, кроме обычного структурного изображения, приобретает физико-химические характеристики, как динамическая система с определенной термодинамической устойчивостью и кинетической активностью в объеме и в адсорбционном слое.

Конкретным материалом исследований А. В. Фроста и объектом приложения этой системы являются главным образом реакции превращения углеводородов — процессы исключительного теоретического интереса и практического значения, на которых сейчас базируются такие важнейшие отрасли химической промышленности, как производство синтетического каучука и моторного топлива. В этой области

А. В. Фрост являлся талантливым продолжателем традиций нашей химии, всегда включавшей в число своих главных проблем превращение углеводородов (А. Е. Фаворский, С. В. Лебедев), в частности естественных углеводородов нефти (В. В. Марковников, Н. Д. Зелинский, С. С. Наметкин).

Одним из основных направлений работ А. В. Фроста — основным для всей его системы исследования — является термодинамическое изучение равновесий органических превращений, в частности равновесий — распада, изомеризации, гидрогенизации и гидратации парафиновых, олефиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов. Этой области А. В. Фростом и его учениками посвящены многочисленные исследования теоретического и экспериментального характера. Здесь А. В. Фрост выступает как один из пионеров применения статистических и спектроскопических методов к термодинамике органического синтеза. Сюда относятся его спектроскопические расчеты гидрирования этилена, синтеза спиртов из олефинов, синтеза метанола, реакций крекинга метана (до ацетилена, этилена, углерода), изомеризации бутана и бутилена, теплоемкостей низших парафинов и олефинов; его превосходные обзоры по статистической термодинамике и по равновесию углеводородов; его экспериментальные работы по термодинамике гидрогенизации бензола, образования дифенила, гидрирования и галоидирования этилена, гидратации пропилена, дегидрогенизации бутилена в дивинил, изомеризация н-бутилена в и-бутилен над фосфорной кислотой (новый важный каталитический процесс, открытый А. В. Фростом). Эти исследования А. В. Фроста, продолженные и развитые его учениками, составляют в учении о превращении углеводородов настолько крупный участок, что это позволяет считать Андрея Владимировича одним из наиболее авторитетных исследователей в этой важной области как у нас в Союзе, так и за рубежом. Эти исследования А. В. Фроста имеют большое значение для надежного термодинамического прогноза течения химических процессов, важность которого для химии и технологии все более и более возрастает.

Особенно большой практический интерес имеют работы Андрея Владимировича по термодинамической оценке условий и границ повышения октановых чисел при изомеризации углеводородов.

Хотя термодинамика занимает в работах А. В. Фроста центральное место, однако Андрей Владимирович никогда не замыкался в рамках чисто термодинамических проблем. Его система научной работы являлась системой синтетической, в которой кинетический и каталитический аспекты составляли органически необходимые элементы. Про Андрея Владимировича можно сказать, что он являлся знатоком химического процесса в целом, во всех его основных и важнейших сторонах — от его термодинамических, кинетических и каталитических свойств до аппаратурного оформления в промышленном масштабе. Понятно поэтому, что в работах А. В. Фроста кинетический аспект представлен очень полно и содержательно. В этих работах была подвергнута систематическому изучению кинетика пиролиза этана, пропана, гексана и изо-октана, причем здесь А. В. Фросту удалось сделать важное открытие — обнаружить торможение распада парафинов этиленовыми углеводородами (1934 г.). Через 2 года А. В. Фрост дает теорию этого важного явления пиролиза, показывая, что оно может быть понято как результат инактивирования свободных радикалов этиленовыми углеводородами вследствие образования комплексов с блокированной свободной связью.

Открытие А. В. Фроста превосходит своей значительностью известный эффект Гиншельвуда — тормозящее действие окиси азота на крекинг углеводородов,— так как окись азота представляет искусственную добавку, непредельные же соединения являются неизбежным и естественным продуктом всякого пиролиза. Это придает открытию А. В. Фроста большое практическое значение и объясняет интерес, который это явление вызвало на Международном конгрессе нефтяников в Париже, где работам Андрея Владимировича в этой области был посвящен специальный доклад.

В последние годы А. В. Фростом была математически разработана кинетика реакций в струе, имеющая крупный практический интерес при проведении каталитических и пирогенетических процессов.

Каталитические работы А. В. Фроста образуют две группы, из которых первая посвящена теории катализа, главным образом, структуре катализаторов и природе активных мест. В этих исследованиях А. В. Фрост энергично выступает против широко распространенных взглядов относительно локализации каталитической активности на нормальной кристаллической фазе и о решающей роли кристаллических параметров вещества в катализе.

В своих исследованиях по генезису и структуре медно-цинковых метанольных катализаторов А. В. Фрост убедительно опровергает данные американских исследователей о параллелизме постоянной решетки и активности контакта, показывая, что их результаты являются следствием методической ошибки при структурном анализе катализаторов.

В противовес концепции, желающей видеть в катализаторе проявление особых свойств вещества, а не особого состояния этого вещества, А. В. Фрост выдвигает взгляд на катализаторы, как на недостроенные, фазово-неопределенные системы с нарушенной симметрией, в которых активная роль принадлежит не нормальной решетке, а ее структурным и энергетическим нарушениям.

Убедительное и изящное подтверждение этой идее дает открытое А. В. Фростом явление резкого усиления каталитической активности палладия в области перехода

α-сплава (Pd — H_2) в β-сплав и притом, именно и только во время этого перехода, когда катализатор «живет» наиболее интенсивно и особенно легко образует нерегулярные, недостроенные структуры.

Вторую группу каталитических работ А. В. Фроста образуют исследования контактных превращений углеводородов—их изомеризация, дегидрогенизация, дегидратация. Здесь Андрей Владимирович открывает новую каталитическую реакцию — изомеризацию н-бутилена в и-бутилен над фосфорной кислотой и глинами,— представляющую большой теоретический и практический интерес, как особый случай каталитической перестройки углеродного скелета.

Эта группа каталитических исследований А. В. Фроста замыкает проведенную им планомерную систему физико-химического изучения углеводородных превращений, причем самый выбор каталитических объектов — веществ и катализаторов — является глубоко продуманным и естественным для этой системы. Прежние многочисленные каталитические исследования в основном касались отношения углеводородов к высокоактивным металлическим поверхностям (Pd, Pt, Ni, Cu), отличающимся резкостью воздействия на органические молекулы.

Наоборот, окисленные поверхности типа Al_2O_3, SiO_2, Cr_2O_3 дают целую гамму каталитических влияний — от реакций полимеризации, через изомеризационные превращения и до процессов крекинга.

Поведение разных углеводородов на таких поверхностях — активных глинах, алюмосиликатах, окиси хрома — составляло предмет каталитических исследований А. В. Фроста в последнее время. Актуальность такого вида катализа легко оценить, если вспомнить его роль в промышленном процессе получения высокооктанового топлива крекингом тяжелых масел на алюмосиликатах.

Следует отметить весьма интересный взгляд А. В. Фроста на этот катализ, как на некий «комбинаторно-равновесный» процесс, при котором на поверхности катализатора образуется смесь обезличенных углеводородных остатков, комбинирующихся и испаряющихся в виде некоторой равновесной для данных условий смеси углеводородов. Идея такого, «термодинамического катализа» может иметь большое значение для понимания многих важных типов каталитических превращений, и именно таких, где поведение молекул в адсорбционном слое по неизбирательности химического превращения приближается к крекингу в свободном пространстве. А такие процессы приобретают все большее значение.

В этой связи выдающийся интерес представляет последний цикл работ А. В. Фроста, в которых он развивает идею о возможной геохимической роли алюмосиликатного катализа в происхождении нефти — путем каталитического воздействия природных глин на растительные остатки.

Смерть застигла Андрей Владимировича в Баку за успешным подбором геологического материала для подтверждения своей теории.

Наряду с большой исследовательской работой А. В. Фрост уделял много сил и внимания подготовке научных кадров по кафедре физической химии МГУ, а также научно-литературной деятельности.

Из школы Андрея Владимировича вышло более двадцати кандидатов и докторов наук. Им и его учениками опубликовано около полутораста научных работ и выпущена серия монографий по термодинамическим свойствам углеводородов.

Андрей Владимирович принимал постоянное активное участие в научно-общественной жизни, являясь в течение ряда лет заместителем председателя Московского отделения Менделеевского общества, председателем Студенческого общества Московского государственного университета, принимал деятельное участие в организации и работе физико-химических конференций.

Горячий патриотизм в науке и жизни был постоянной и отличительной чертой А. В. Фроста, которую хорошо знали советские химики.

Из жизни ушел крупный ученый, яркий человек, верный сын своей Родины, много потрудившийся для ее блага. Память об Андрее Владимировиче Фросте будет жить среди советских ученых, его труды будут долго оплодотворять нашу науку.

Профессор *Н. И. Кобозев*

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЭНЕРГЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ НАЛИЧИИ И ОТСУТСТВИИ СТАТИСТИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

II. РЕАКЦИИ В НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМАХ

А. Е. Штандель

Общая характеристика квази-канонических систем

Неравновесные состояния в квази-канонических системах рассматривались автором в предыдущих работах [1—2]. В настоящем сообщении этот же вопрос будет изложен более полно. Основным отличием квази-канонических систем является возможность характеризовать их в терминах обычного понятия о температуре. При отставании возбуждения внутренних степеней свободы квази-каноническая система характеризуется двумя значениями температуры — температурой внешних степеней свободы $T^{(t)} = T^{(r)}$ и температурой внутренних степеней свободы $T^{(v)}$. Поскольку энергия $W^{(t)}$, фактически сосредоточенная на поступательном движении, больше энергии $W^{(t)}_{\text{кан}}$, соответствующей установившемуся равновесию, а $W^{(v)}$ меньше равновесной величины $W^{(v)}_{\text{кан}}$, то $T^{(t)}$ в квази-канонической системе всегда больше $T^{(v)}$ и канонической температуры $T_{\text{кан}}$.

Трансляционная температура $T^{(t)}$ связана с значением кинетической энергии $W^{(t)}$ обычным соотношением:

$$T^{(t)} = \frac{W^{(t)}}{{}^3/_2\, nR}, \qquad (1)$$

где n — наличное число молей.

Для количественной характеристики квази-канонической системы, кроме величин $W^{(t)}$ и $T^{(t)}$, полезно ввести еще одну величину γ, названную ранее автором коэффициентом отставания возбуждения или степенью неравновесности системы.

По определению

$$\gamma = \frac{W^{(t)}}{W^{(t)}_{\text{кан}}} = \frac{T^{(t)}}{T_{\text{кан}}}. \qquad (2)$$

Выводу формул для вычисления $W^{(t)}$, $T^{(t)}$ и γ посвящаются следующие разделы.

Основные формулы для вычисления кинетической энергии, накапливаемой в системе при односторонней адиабатической реакции

Ежесекундно выделяющееся в кинетической форме количество энергии равно $q\,(t) = \bar{Q}_0 v(t)$, где $\bar{Q}_0 = \mathfrak{H}_1 - \mathfrak{H}_2$ — адиабатический тепловой эффект или разность химических энергий в расчете на моль (одно превращение), $v(t)$ — скорость реакции [3].

При наличии отставания возбуждения нас будет интересовать не общее количество кинетической энергии в системе, а в первую очередь та кинетическая энергия, которая сосредоточена на поступательном движении, так как именно эта последняя величина

определяет собой наивысшие скорости движения частиц, температуру и работу при реакции. Для решения вопроса о накоплении в системе трансляционной энергии $W^{(t)}$ необходимо проанализировать энергетику элементарного химического акта. В простейшем случае при каждом элементарном акте разность химических энергий $\frac{\mathfrak{H}_1 - \mathfrak{H}_2}{N_A}$ в сумме с кинетической энергией реагирующих частиц в момент столкновения w_1 оказывается равной кинетической энергии внешних степеней свободы образующихся частиц

$$w_1 + \frac{\mathfrak{H}_1 - \mathfrak{H}_2}{N_2} = w_2. \tag{3}$$

В настоящей работе анализируется именно этот случай, когда выделяющаяся при реакции энергия сосредотачивается первоначально на поступательном движении частиц. Вследствие этого выводимые ниже формулы не могут претендовать на общее значение. Однако, повидимому, выделение энергии на внешних степенях свободы имеет место в значительном числе случаев и, кроме того, интересуясь максимально возможным превышением мгновенных температур над каноническими, мы должны иметь в виду именно рассматриваемый вариант распределения выделяющейся энергии.

Величина w_1 в (3) больше средней энергии $\overline{w}_1\ (T)$ при температуре элементарного акта, так как в реакцию вступают лишь наиболее энергичные «активные» частицы, и тем более больше начальной энергии $\overline{w}_1(T_i) = \frac{W_1(T_i)}{N_A}$; суммирование (3) приводит, таким образом, к величине Σw_2, которая превышает фактически накопленный в системе запас энергии внешних степеней свободы. Для вычисления именно этого запаса необходимо, очевидно, учитывать на протяжении каждого отрезка времени лишь те количества энергии, которые выделяются на этом отрезке в форме энергии внешних степеней свободы впервые. Поэтому ежесекундно выделяющееся на внешних степенях свободы количество энергии $q\,(t)$ теперь мы должны положить равным

$$q\,(t) = [\dot{Q}_0 + W_1\,(T_i)]\,v\,(t), \tag{4}$$

где $W_1\ (T_i)$ — начальная кинетическая энергия исходных веществ. Разность $w_1\ N_A\ v\,(t)\ dt - W_1(T_i)\,v\,(t)\,dt$ не должна учитываться. Иначе, приведенное рассуждение можно выразить еще таким образом: на протяжении всей реакции на внешних степенях свободы выделяется не только энергия $\overline{Q}_0$, но и энергия $W_1\,(T_i)$ исходных веществ, которая как бы «проходит» через реакцию, трансформируясь в энергию только трансляционного и ротационного движения. За время dt количество выделяющейся на внешних степенях свободы энергии должно равняться сумме $\overline{Q}_0\ v\ (t)\ dt +$ $+ W_1(T_i)v\ (t)\ dt$, где второй член есть впервые «проходящая через реакцию» на данном отрезке времени часть начальной энергии.

Поставим задачу вычислить количество трансляционной энергии в системе времени t (предполагается, что $t \leqslant \vartheta$ — времени реакции). Рассмотрим сперва одностороннюю реакцию; начальную смесь будем считать стехиометрической. При выводе формул надо различать два случая: 1) $t < \tau$ и 2) $t > \tau$ (τ — время релаксации).

Случай первый. Обратим внимание на некоторую порцию энергии $q\,(t')\,dt'$, выделившуюся на внешних степенях свободы в момент времени $t' < t$. Часть этой энергии, равная $k_v\,(t)\,q\,(t')\,dt'$, подлежит переходу на колебательные степени свободы, но фактически к моменту t успевает осуществить этот переход лишь энергия $\frac{t - t'}{\tau}\,k_v\,(t)\ q\ (t')\ dt'$. Разность

$\left[1 - k_v(t)\frac{t-t'}{\tau}\right] q(t')\,dt'$ распределяется с большой скоростью между трансляционными и ротационными степенями свободы в отношении $\frac{k_t(t)}{k_r(t)}$ так, что на трансляционной компоненте остается энергия

$$dW^{(t)} = \frac{k_t(t)}{k_t(t) + k_r(t)}\left[1 - k_v(t)\frac{t-t'}{\tau}\right] q(t')\,dt'. \tag{5}$$

Полное количество кинетической энергии поступательного движения в системе к моменту времени t получается интегрированием этого выражения по t' в пределах от 0 до t и прибавлением слагаемого $k_t'(t)\left[W_1 - W_1\int\limits_0^t v(t')\,dt'\right]$:

$$W^{(t)} = k_t(t)\left[W_1 - W_1\int\limits_0^t v(t')\,dt'\right] + \frac{k_t(t)}{k_t(t) + k_r(t)}\int\limits_0^t\left[1 - k_v(t)\frac{t-t'}{\tau}\right] q(t')\,dt'. \tag{6}$$

Случай второй. Здесь надо учесть при расчете наличие порций энергии, успевших прорелаксировать полностью. Это будут те порции, которые выделяются от начала реакции до момента времени $t - \tau$. Количество трансляционной энергии в момент t, соответствующее этим порциям, будет:

$$k_t(t)\int\limits_0^{t-\tau} q(t')\,dt'.$$

Полное количество трансляционной энергии вместо (6) представится теперь таким выражением:

$$W^{(t)}(t) = k_t(t)\left[W_1 - W_1\int\limits_0^t v(t')\,dt'\right] + k_t(t)\int\limits_0^{t-\tau} q(t')\,dt' +$$

$$+ \frac{k_t(t)}{k_t(t) + k_r(t)}\int\limits_{t-\tau}^{t}\left[1 - k_v(t)\frac{t-t'}{\tau}\right] q(t')\,dt'. \tag{7}$$

Формулы (6) и (7) относятся к одной и той же функции $W^{(t)}(t)$, которая, таким образом, оказывается заданной различными аналитическими выражениями в двух интервалах измерения аргумента. Если время реакции ϑ меньше τ, то достаточно одного выражения (6), если же ϑ больше τ, то приходится описывать изучаемую функцию обоими полученными выражениями в интервале $0 \leqslant t \leqslant \tau$ выражением (6), в интервале $\tau \leqslant t \leqslant \vartheta$ выражением (7).

Рассматривая систему и по окончании реакции, надо ввести еще одно аналитическое выражение для $W^{(t)}(t)$, справедливое при $\vartheta \leqslant t \leqslant \vartheta + \tau$, которое имеет линейную форму (при $\tau = \text{const}$)

$$W^{(t)}(t) = W^{(t)}(\vartheta) - \frac{t-\vartheta}{\tau}\left[W^{(t)}(\vartheta) - W^{(t)}_{\text{кан}}(\vartheta)\right]. \tag{8}$$

Дальше, при $t > \vartheta + \tau$ в адиабатической системе $W^{(t)}$ сохраняет постоянное значение.

Внося в формулы (6) и (7) значение $q(t')$ из (4) и обозначая для сокращения записи коэффициент распределения в пределах внешних степеней свободы через $\varkappa_t$ и интегралы

$$\int_0^t v(t')\,dt' = I_1(t); \quad \int_0^t \frac{v(t')}{\tau(t')}\,dt' = I_2(t); \quad \int_0^t \frac{t'v(t')}{\tau(t')}\,dt' = I_3(t), \tag{9}$$

мы можем записать основные формулы в таком виде:

при $0 \leqslant t \leqslant \tau$

$$W^{(t)}(t) = k_t(t)\,[W_1 - W_1 I_1(t)] + (\overline{Q}_0 + W_1)\,[\varkappa_t(t)\,I_1(t) - \\ + \varkappa_t(t)\,k_v(t)\,tI_2(t) + \varkappa_t(t)\,k_v(t)\,I_3(t)]; \tag{10}$$

при $\tau \leqslant t \leqslant \vartheta$

$$W^{(t)}(t) = k_t(t)\,[W_1 - W_1 I_1(t)] - (\overline{Q}_0 - W_1)\,[k_t(t)\,I_1(t-\tau) + \\ + \varkappa_t(t)\,(I_1(t) - I_1(t-\tau)) - \varkappa_t(t)\,k_v(t)\,t\,(I_2(t) - I_2(t-\tau)) + \\ + \varkappa_t(t)\,k_v(t)\,(I_3(t) - I_3(t-\tau))]. \tag{11}$$

В предельном случае мгновенной реакции к концу реакции вся энергия $\overline{Q}_0 + W_1$ сосредоточивается на внешних степенях свободы, поэтому максимальное значение $W^{(t)}_{\text{макс}}$ для адиабатической реакции равно

$$W^{(t)}_{\text{макс}} = \varkappa_{t2}(\overline{Q}_0 + W_1). \tag{12}$$

Значок 2 указывает, что коэффициент $\varkappa_{t2}$ должен быть вычислен для продуктов реакции (начальная смесь стехиометрична).

Обобщение полученных формул на случай произвольной исходной смеси не представляет труда. Полный начальный запас кинетической энергии обозначим через W_i, разность $W_i - I_1 W_1$ соответствует той части начальной энергии, которая сосредоточена на молекулах реагентов; эта разность, не участвуя в реакции, должна все время быть распределенной по каноническому закону. Формулы для $W^{(t)}$ на основании сказанного, в случаях произвольного состава начальной смеси, могут быть записаны в следующем виде (ограничиваемся сокращенной формулой, соответствующей уравнениям (6) и (7))

при $0 \leqslant t \leqslant \tau$

$$W^{(t)}(t) = k_t(t)\,[W_i - W_1 I_1(t)] + \varkappa_t(t)\,(\overline{Q}_0 + W_1)\int_0^t \left[1 - k_\tau(t)\frac{t-t'}{\tau}\right] v(t')\,dt'; \tag{13}$$

при $\tau \leqslant t \leqslant \vartheta$

$$W^{(t)}(t) = k_t(t)\,[W_i - W_1 I_1(t)] + k_t(t)\,(\overline{Q}_0 + W_1)\,I_1(t-\tau) - \\ + \varkappa_t(t)\,(\overline{Q}_0 + W_1)\int_0^t \left[1 - k_\tau(t)\frac{t-t'}{\tau}\right] v(t')\,dt'. \tag{14}$$

Скорость $v(t')$ попрежнему дает число молей, реагирующее на единицу времени, но интеграл

$$I_1(\vartheta) = \int_0^\vartheta v(t')\,dt' = \lambda \tag{15}$$

равен теперь не единице, а числу превращения λ (пробегу реакции). Максимальное значение $W^t_{\text{макс}}$ при $t = \vartheta$ и мгновенной реакции получается

равным

$$W^{(t)}_{\text{макс}}(\vartheta) = k_{te}(\vartheta)\,(W_i - \lambda W_1) + \varkappa_{te}\lambda\,(\bar{Q}_0 + W_1). \tag{16}$$

Случаи химического равновесия могут быть рассмотрены следующим образом: ежесекундно выделяющееся количество энергии $q\ (t)$ в процессе приближения системы к химическому равновесию определяется скоростью превращения v, равной разности между скоростями прямой и обратной реакции. Поэтому во всех формулах, вместо одной единственной скорости $v\ (t')$, должна стоять разность $v_1(t') - v_2(t')$. Коэффициенты распределения по ходу реакции должны определяться, исходя из фактического состава системы в каждый момент времени с учетом наложения скоростей прямого и обратного процесса. Максимальное значение $W^{(t)}_{\text{макс}}(\vartheta)$ при мгновенном установлении химического равновесия определяется попрежнему формулой (16), в которой коэффициенты k_{te} и $\varkappa_{te}$ должны соответствовать составу равновесной смеси.

Вычисление температуры (первый метод)

Как и раньше, в случае равновесных систем (3) трансляционную температуру квази-канонической системы мы будем находить делением наличного количества энергии поступательного движения на $^3/_2\, nR$.

Для стехиометрической исходной смеси и односторонней реакции формулы (6) и (7) дают

при $0 \leqslant t \leqslant \tau$

$$T^{(t)}(t) = \frac{k_t\,(W_1 - W_1 I_1) + \varkappa_t\,(\bar{Q}_0 + W_1) \int\limits_0 \left[1 - k_v \frac{t - t'}{\tau}\right] v\,(t')\,dt'}{\frac{3}{2} R \left[\frac{n_2}{n_1} I_1 + \frac{n_1}{n_1'}(1 - I_1)\right]}\,; \tag{17}$$

$n_2 n_1$ и n_1' в знаменателе — числа молей продуктов реакции и исходного вещества, по которому измеряется скорость в стехиометрическом уравнении;

при $\tau \leqslant t \leqslant \vartheta$

$$T^{(t)}(t) = \frac{k_t(W_1 - W_1 I_1) + k_t\,(\bar{Q}_0 + W_1) \int\limits_0^{t-\tau} v\,(t')\,dt' + \varkappa_t\,(\bar{Q}_0 - W_1) \int\limits_{t-\tau}^{t} \left[1 - k_v \frac{t - t'}{\tau}\right] v\,(t')\,dt'}{^3/_2\, R \left[\frac{n_2}{n_1'} I_1 + \frac{n_1}{n_1'}(1 - I_1)\right]}. \tag{18}$$

Для момента окончания реакции ($t = \vartheta$) величины k_v, k_t, $\varkappa_t$ относятся к продуктам реакции, а число молей в знаменателе просто равно n_2 (если, как обычно, $n_1' = 1$).

Максимальное значение трансляционной температуры при мгновенном протекании реакции получается равным в соответствии с формулой (12)

$$T^{(t)}_{\text{макс}}(\vartheta) = \frac{\varkappa_{t2}\,(\bar{Q}_0 + w_1)}{^3/_2\, R n_2}. \tag{19}$$

Если исходная смесь нестехиометрична и вообще имеет произвольный состав, то вместо (17), (18) получаем, на основании (13) и (14):

при $0 \leqslant t \leqslant \tau$

$$T^{(t)}(t)=\frac{k_t(W_i-W_1I_1)+\varkappa_t(\overline{Q}_0+W_1)\int\limits_0^t\left[1-k_v\frac{t-t'}{\tau}\right]v(t')\,dt'}{{}^3/_2 R\,(n_i'+n(t))}; \qquad (20)$$

при $\tau \leqslant t \leqslant \vartheta$

$$T^{(t)}(t)=\frac{k_t(W_i-W_1I_1)+k_t(\overline{Q}_0+W_1)\int\limits_0^{t-\tau}v(t')\,dt'+\varkappa_t(Q_0+W_1)\int\limits_{t-\tau}^{t}\left[1-k_v\frac{t-t'}{\tau}\right]v(t')\,dt'}{{}^3/_2 R\,(n_i'+n(t))} \qquad (21)$$

Здесь n_i' — «пассивное» число молей, не участвующее в реакции, $n(t)$ — число молей, обусловленное реакцией и вычисляемое аналогично предыдущему [см. знаменатели в (17) и (18)].

Максимально возможная трансляционная температура, на основании (16), теперь равна

$$T^{(t)}_{\text{макс}}(\vartheta)=\frac{k_{te}(W_i-\lambda W_1)+\varkappa_{te}\lambda\,(Q_0+W_1)}{{}^3/_2 R\,(n_i'+\lambda n_2)}, \qquad (22)$$

где λn_2 — число молей продуктов реакций, образовавшееся при процессе.

Рассмотрим общий случай химического равновесия, причем кроме основной реакции будем учитывать и дополнительные, возможные при высоких температурах, реакции диссоциации. Как было показано в (3), энергетический баланс процесса в целом, в данном случае, имеет вид:

$$W_e(T_e)=W_i(T_i)+(\lambda\overline{Q}_0-\sum\lambda_D\,\overline{Q}_{0D}). \qquad (23)$$

Обозначая скорость основного процесса v_1-v_2 через v и скорости процессов диссоциации через v_D и принимая, что энергия

$$(W_1+\overline{Q}_0)\,v(t)-\sum\overline{Q}_{0D}v_D(t)=q(t) \qquad (24)$$

выделяется ежесекундно на внешних степенях свободы, получаем для $T^{(t)}$ такое выражение:

$$T^{(t)}(t)=\left\{k_t(W_i-W_1I_1)+\varkappa_t(\overline{Q}_0+W_1)\int\limits_0^t\left[1-k_v\frac{t-t'}{\tau}\right]v(t')\,dt'-\right.$$
$$\left.-\varkappa_t\sum Q_{0D}\int\limits_0^t\left[1-k_v\frac{t-t'}{\tau}\right]v_D(t')\,dt'\right\}:{}^3/_2R\,(n_t'+n(t)), \qquad (25)$$

при $t \leqslant \tau$ и аналогичное выражение, построенное по типу (21) при $t \geqslant \tau$.

Кинетика реакций диссоциации значительно усложнила формулу для температуры. Ограничиваясь рассмотрением момента окончания реакции (установления химического равновесия), разумно для упрощения предположить, что реакции диссоциации заметно протекают лишь в конечной стадии процесса по достижении высоких температур. Если еще пренебречь совсем кинетикой диссоциации и считать, что фактор $\frac{t-t'}{\tau}$ во

второй половине выражения (25) равен нулю, то вместо (25) получается такое приближенное уравнение для температуры, достигаемой к моменту установления равновесия:

$$T^{(t)}(\vartheta) = \frac{k_{te}(W_i - \lambda W_1) + \varkappa_{te}(\overline{Q}_0 + W_1)\int\limits_0^{\vartheta}\left[1 - k_{ve}\frac{\vartheta - t'}{\tau}\right]v(t')\,dt' - \varkappa_{te}\Sigma\overline{Q}_{0D}\lambda_D}{{}^3/_2\, Rn_e}. \quad (26)$$

Значения k_{te}, λ, $\varkappa_{te}$, k_{ve}, λ_D и n_e должны быть взяты здесь в соответствии с составом равновесной смеси. Возникает вопрос, какой температурой неравновесной системы определяются кинетика процессов и состав конечной смеси (констант равновесия)?

Поскольку активация происходит при столкновениях, то естественно принять, что температурой, ответственной за скорости реакций, является температура внешних степеней свободы $T^{(t)}$. Константы равновесия в (25) должны быть взяты именно при этой температуре.

Для максимально возможной температуры, достигаемой при мгновенном установлении равновесия, формула (25) дает

$$T^{(t)}_{\text{макс}}(\vartheta) = \frac{k_{te}(W_i - W_1\lambda) + \varkappa_{te}[(\overline{Q}_0 + W_1)\lambda - \Sigma\overline{Q}_{0D}\lambda_D]}{{}^3/_2\, Rn_e}, \quad (27)$$

где λ — пробег основной реакции к моменту равновесия, λ_D — пробеги реакции диссоциации.

Вычисления по всем формулам, введенным в настоящем разделе, должны производиться с учетом заданной кинетики реакции методом последовательных приближений, так как значения коэффициентов распределения сами зависят от температуры (и времени). В точной форме задача исследования всего хода функции $T^{(t)}$ при этом становится весьма сложной. Если вопрос ставится о значении $T^{(t)}$ только по окончании реакции, то вычисления значительно сокращаются, и задача становится аналогичной той, которая решалась нами для случая равновесной системы [3]. Интегралы, необходимые при вычислениях, практически удобнее всего могут быть найдены при помощи численного или графического интегрирования.

Самой простой является задача нахождения максимальных (предельных) значений поступательной температуры, решаемая по формулам (19), (22) и (27). Предельные значения температур, если и не достигаются всегда фактически, могут служить важной характеристикой различного рода процессов, в частности взрывчатых превращений. Если исходные вещества находились в конденсированном состоянии, то единственно разумной постановкой задачи, при желании учесть неравновесность образующейся конечной системы, является вычисление именно предельных значений. Точный учет кинетики в подобных случаях оказался бы слишком сложным.

Остановимся еще кратко на роли времени релаксации в полученных формулах. Величина τ, повидимому, не является постоянной, что отражено в записи формул оставлением τ под знаками интегралов. Если предположить, что переход энергии на колебательные уровни всегда требует одного и того же числа столкновений, то зависимость τ от T должна быть вида:

$$\tau = \tau_0\sqrt{T_0/T}. \quad (28)$$

Зависимость (28) может быть приведена к убывающей функции времени $\tau = \tau(t)$. Обе зависимости $\tau = \tau(T)$ и $\tau = \tau(t)$ достаточно медленные и в первом приближении можно считать τ вообще постоянным. При постоянстве τ все интегралы, фигурирующие в формулах для W или T,

сводятся к интегралам двух типов:

$$I_1 = \int_0^t v(t')\,dt'; \tag{29}$$

$$I_2 = \int_0^t t' v(t')\,dt'. \tag{30}$$

Вычисленные значения $T^{(t)}$ при допущении о постоянстве τ являются несколько преувеличенными, так как фактически порции энергии, выделяющиеся на последних этапах процесса, релаксируют быстрее, чем первые. Завышение значений $T^{(t)}$, естественно, имеет место лишь тогда, когда, считая $\tau = \mathrm{const}$, мы исходим из значений τ при низких температурах.

Вычисление степени неравновесности и второй метод вычисления температур

Степень неравновесности системы при химической реакции, определяемая соотношением (2), может быть получена делением выражений для $W^{(t)}$ на соответствующий равновесию запас кинетической энергии.

В случае односторонней реакции и стехиометрической исходной смеси выражения (6) и (7) надо разделить на

$$W^{(t)}_{\text{кин}} = k_t W_1 + k_{(t)} \overline{Q}_0 \int_0^t v(t')\,dt' = k_t (W_1 + \overline{Q}_0 I_1),$$

что дает при $0 \leqslant t \leqslant \tau$

$$\gamma(t) = \frac{k_t (W_1 - W_1 I_1) + \varkappa_t (\overline{Q}_0 + W_1) \int_0^t \left[1 - k_v \frac{t-t'}{\tau}\right] v(t')\,dt'}{k_t (W_1 + \overline{Q}_0 I_1)} \tag{31}$$

и при $\tau \leqslant t \leqslant \vartheta$

$$\gamma(t) = \frac{k_t (W_1 - W_1 I_1) + k_t (\overline{Q}_0 + W_1) \int_0^{t-\tau} v(t')\,dt' + \varkappa_t (\overline{Q}_0 + W_1) \int_{t-\tau}^t \left[1 - k_v \frac{t-t'}{\tau}\right] v(t')\,dt'}{k_t (W_1 + \overline{Q}_0 I_1)}. \tag{32}$$

При произвольном составе исходной смеси получаем

$$\gamma(t) = \frac{k_t (W_i - W_1 I_1) + \varkappa_t (\overline{Q}_0 + W_1) \int_0^t \left[1 - k_v \frac{t-t'}{\tau}\right] v(t')\,dt'}{k_t (W_i + \overline{Q}_0 I_1)}; \tag{33}$$

$$\gamma(t) = \frac{k_t (W_i - W_1 I_1) + k_t (\overline{Q}_0 + W_1) \int_0^{t-\tau} v(t')\,dt' - \varkappa_t (\overline{Q}_0 + W_1) \int_{t-\tau}^t \left[1 - k_v \frac{t-t'}{\tau}\right] v(t')\,dt'}{k_t (W_i + \overline{Q}_0 I_1)}. \tag{34}$$

Наконец, для случая установления химического равновесия и при наличии побочных реакций при помощи числителя (25) для $t < \tau$

$$\gamma(t) = \frac{k_t (W_i - W_1 I_1) + \varkappa_t (\overline{Q}_0 + W_1) \int_0^t \left[1 - k_v \frac{t-t'}{\tau}\right] v(t')\,dt' - \Sigma \varkappa_t \overline{Q}_{0D} \int_0^t \left[1 - k_v \frac{t-t'}{\tau}\right] v_D(t')\,dt'}{k_t W_i - k_t \overline{Q}_0 \int_0^t v(t')\,dt' - k_t \Sigma \overline{Q}_{0D} \int_0^t v_D(t')\,dt'}. \tag{35}$$

или с учетом сделанных ранее замечаний о последнем члене числителя при $t = \vartheta\,(\vartheta > \tau)$

$$\gamma(t) = \frac{k_{te}(W_i - \lambda W_1) + \varkappa_{te}(\overline{Q}_0 + W_1)\int\limits_0^{\vartheta}\left[1 - k_{ve}\frac{\vartheta - t'}{\tau}\right] v(t')\,dt' - \varkappa_{te}\Sigma\overline{Q}_{0D}\lambda_0}{k_{te}W_i + k_{te}\overline{Q}_0\lambda - k_{te}\Sigma\overline{Q}_{0D}\lambda_D}. \quad (36)$$

То обстоятельство, что значение теплового эффекта при t, близких к ϑ, в выражениях (31) и (32) «почти полностью» сокращается, а в выражениях (33), (35), как легко убедиться, также играет сравнительно незначительную роль (так как $\overline{Q}_0 > W_i$), заслуживает быть отмеченным. Вообще, поскольку нас интересуют не значения γ сами по себе, а значения температур, достигаемых при реакциях, казалось бы, что формулы для γ не имеют особого значения. Однако может случиться, что при решении задачи о температурах при реакции нам приходится опираться на экспериментальные данные о канонической температуре $T_{\text{кан}}(\vartheta)$

Тогда интересующее нас значение $T^{(t)}(\vartheta)$ естественно находить умножением $T_{\text{кан}}(\vartheta)$ на $\gamma(\vartheta)$

$$T^{(t)}(\vartheta) = \gamma(\vartheta)\,T_{\text{кан}}(\vartheta). \quad (37)$$

Указанная выше независимость или малая чувствительность значений γ по отношению к значениям $\overline{Q}_0$ благоприятствует постановке задачи по формуле (36). Можно, например, представить такой случай, когда реакция не вполне адиабатична и осложнена наличием частичной теплоотдачи. Если теплоотдача равномерна по ходу процесса, то в принципе можно пользоваться при вычислении $T^{(t)}(\vartheta)$ всеми формулами предыдущего раздела, соответствующим образом уменьшая значения $q(t)$ или $\overline{Q}_0$, но когда фактическое значение $q(t)$ неизвестно, то такой расчет невозможен.

Расчет же по формулам (31) и (37) может быть произведен, исходя только из предположения о постоянстве теряемого системой количества тепла. Когда ставится задача о нахождении максимально возможных отклонений трансляционной температуры от измеренной канонической температуры, промежуточное вычисление $\gamma(t)$ также оказывается полезным. Для этого случая вышеприведенные формулы дают:

1. Односторонняя реакция и стехиометрическая исходная смесь

$$\gamma_{\text{макс}}(\vartheta) = \frac{\varkappa_t(\vartheta)}{k_t(\vartheta)} = \frac{1}{1 - k_v(\vartheta)}. \quad (38)$$

2. Произвольная исходная смесь

$$\gamma_{\text{макс}}(\vartheta) = \frac{k_t(\vartheta)\,(W_i - \lambda W_1) + \varkappa_t(\vartheta)\,\lambda\,(\overline{Q}_0 + W_1)}{k_t(\vartheta)\,(W_i + \lambda\overline{Q}_0)}. \quad (39)$$

3. Установление химического равновесия

$$\gamma_{\text{макс}}(\vartheta) = \frac{k_t(\vartheta)\,(W_i - \lambda W_1) + \varkappa_t(\vartheta)\,[\lambda(\overline{Q}_0 + W_1) - \Sigma\lambda_D\overline{Q}_{0D}]}{k_t(\vartheta)\,[W_i + \lambda\overline{Q}_0 - \Sigma\lambda_D\overline{Q}_{0D}]}. \quad (40)$$

Приближенно при $\overline{Q}_0 > W_i$ (39), (40) приводят к соотношению (38), которое содержит лишь один коэффициент распределения k_v (долю выделяющейся энергии, подлежащую переходу на внутренние степени свободы).

Случай быстрого разложения твердого или жидкого вещества с образованием газообразных продуктов непосредственно приводится к формуле (38).

Умножая $\gamma_{\text{макс}}$ из (38) на $T_{\text{кан}}(\vartheta)$, получаем для предела достигаемых при реакции температур

$$T^{(t)}_{\text{макс}}(\vartheta) = \frac{1}{1 - k_v(\vartheta)} T_{\text{кан}}(\vartheta); \tag{41}$$

$T_{\text{кан}}$ здесь может быть опытным или вычисленным значением. Если необходимо расчетным путем оценить предельную температуру непосредственно из (39), то полезно воспользоваться для $T_{\text{кан}}(\vartheta)$ формулами (34) и (36) нашего сообщения [3], что дает

$$T^{(t)}_{\text{макс}}(\vartheta) = \frac{1}{1 - k_{v_2}(\vartheta)} \frac{k_{t2}[\overline{Q}_0 + W_1(T_i)]}{{}^3/_2 R n_2} \tag{42}$$

и (случай равновесия)

$$T^{(t)}_{\text{макс}}(\vartheta) = \frac{1}{1 - k_{ve}(\vartheta)} \frac{k_{te}[\lambda\overline{Q}_0 - \Sigma\lambda_D\overline{Q}_{0D} + W_i(T_i)]}{{}^3/_2 R n_e}, \tag{43}$$

Вычисления по (42) и (43) могут быть проведены методом последовательных приближений, описанным в [3].

Значения k_t и k_v должны соответствовать каноническим температурам, n_e должно быть взято из расчетов с константами равновесия при температуре $T = T^{(t)}(\vartheta)$.

Рассмотрим применение формул, выведенных в настоящей работе, на одном примере.

На рисунке представлены кривые изменения γ и $T^{(t)}$ со временем для реакции, идущей по симметричному показательному закону.

Кривые вычислялись по формулам (33), (34), интегралы находились графически.

Расчет произведен для реакции $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$. Для $\overline{Q}_0$ и W_1 приняты значения: $\overline{Q}_0 = 22\,000$; $W_1 = 8000$; для $\overline{Q}_0$ принято значение, значительно меньшее теплового эффекта при абсолютном нуле, что может соответствовать наличию теплоотдачи и косвенно учитывать реакции диссоциации. Но вообще надо оговориться, что весь расчет, соответствующий кривым рисунка, имеет иллюстрированное значение и не претендует на количественное согласие с фактическими соотношениями для реакции горения окиси углерода прежде всего потому, что в вычислениях реакция рассматривается как односторонняя [формула (33)].

Тип реакции выбран в конкретной форме, собственно говоря, лишь для получения близкого к действительности характера изменения со временем функции $k_v(t)$, значения которой вычисляются из таблиц внутренних энергий (см. [3]).

Максимум γ достигался бы при $t = \vartheta$, если бы не наличие основного фактора изменения со временем скорости процесса. Быстрое падение скорости, начиная от $t = \frac{\vartheta}{2}$, приводит к тому факту, что максимум γ, а вместе с ним и максимум $T^{(t)}$, достигаются ранее окончания реакционного импульса. Максимумы γ и $T^{(t)}$ не совпадают, но расположены близко друг от друга вблизи $t = 0{,}75-0{,}80\,\vartheta$. Наступление максимума поступа-

тельной температуры раньше окончания реакции, повидимому, является характерной особенностью многих реальных взрывных процессов.

Рисунок

Кривые степени неравновесности γ и температур $T_{\text{кан}}$ и $T(t)$ для реакции, идущей с переменной скоростью по симметричному показательному закону.

Исходные данные и расчетные точки:

$$\gamma = \frac{K_t (W_1 - W_1 I_1) + (\overline{Q} + W_1)\left[x_t I_1 - \frac{x_t k_v}{\tau}(t I_1 - I_2)\right]}{k_t (Q_0 I_1 + W_1)};$$

$$K_t = \chi_t (1 - k_v); \quad \chi_t = \frac{k_t}{k_t + k}; \quad I_1 = \int_0^t v(t')\, dt';$$

$$I_2 = \int_0^t t'\, v(t')\, dt'.$$

$\overline{Q}_0 = 22\,000$ (уменьшенное значение); $W_1 = 8\,000$;
$\varkappa_t = 0{,}600$

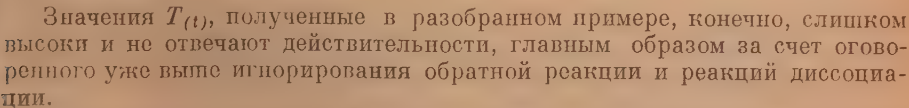
Реакция $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$

$t = 0{,}1 \cdot 10^{-5}$	$I_1 = 0{,}01$;	$k_v = 0{,}09$	$\gamma = 1{,}0004$
0,18	0,11	0,155	1,053
0,21	0,24	0,223	1,147
0,23	0,32	0,276	1,2338
0,26	0,53	0,369	1,46
0,295	0,79	0,447	1,718
0,37	0,97	0,523	1,895
0,50	1,00	0,545	1,481

Это обстоятельство показывает, что оценка максимального мгновенного значения температуры производится по формуле

$$T^{(t)}_{\text{макс}} = \gamma(\vartheta) T_{\text{кан}}(\vartheta),$$

где $T_{\text{кан}}(\vartheta)$ — экспериментальное значение канонической температуры, может оказаться заниженной.



Значения $T_{(t)}$, полученные в разобранном примере, конечно, слишком высоки и не отвечают действительности, главным образом за счет оговоренного уже выше игнорирования обратной реакции и реакций диссоциации.

В настоящем сообщении мы ограничимся разобранным иллюстративным примером.

Дальнейшие расчеты неравновесных состояний представляют значительный интерес.

Выводы

1. Выведены формулы, позволяющие вычислить запас внутренней кинетической энергии при протекании адиабатической реакции с отставанием возбуждения колебательных степеней свободы.

2. Показано, как при помощи формул для внутренней кинетической энергии могут быть вычислены температуры, достигаемые при адиабатических реакциях в неравновесной среде.

3. Даны формулы для вычисления степени неравновесности системы при протекании химической реакции и второй способ расчета температур из известной степени неравновесности. Этот способ позволяет просто оценить предельные значения температур при быстропротекающих односторонних и обратимых реакциях.

4. Для иллюстрации выведенных соотношений рассчитаны кривые изменения со временем степени неравновесности и трансляционной температуры при полуадиабатическом протекании реакции $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$ (без учета обратной реакции и реакций диссоциации).

Кривые показывают, что максимальная трансляционная температура достигается ранее момента окончания реакции (за счет отставания возбуждения колебательных степеней свободы).

Институт мер и измерительных приборов
Новосибирск

Поступила
16.III.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Штандель, Журн. физ. химии, 22, 289, 1948.
2. А. Е. Штандель, Журн. физ. химии, 23, 131, 1949.
3. А. Е. Штандель, Журн. физ. химии, 26, 933, 1952.

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ПАР + ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМАХ ИЗ ТРЕХ НЕОГРАНИЧЕННО СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Н. Д. Литвинов

К. А. Дулицкая [1, 2] провела ряд измерений общего и парциальных давлений паров для двух трехкомпонентных систем:

$$C_2H_5OH + H_2O + C_3H_5(OH)_3.$$
$$CH_3OH + H_2O + C_3H_5(OH)_3.$$

В своих работах К. А. Дулицкая ограничилась шестью опытными точками для каждой тройной системы. Представляло интерес построить полные диаграммы равновесия этих систем, пользуясь опытными данными К. А. Дулицкой.

Особенностью этих систем является присутствие в них глицерина, который по сравнению с остальными компонентами можно считать нелетучим и его парциальное давление полагать равным нулю.

Поскольку уравнения Маргулеса [3] не применялись к двойным системам, содержащим нелетучий компонент, необходимо на этом вопросе остановиться.

Принимая парциальное давление глицерина равным нулю, мы вследствие этого лишаемся возможности использовать обычно применяемые методы нахождения коэффициентов Маргулеса. Приходится избрать другой путь, который основан на совпадении кривой парциального давления пара летучего компонента с кривой общего давления пара.

Измерив общее давление пара для двух произвольных, но точно известных смесей, можно составить два уравнения, содержащие два коэффициента Маргулеса:

$$\pi' = p_1' = P_1 x_1' \exp \frac{\alpha_{12}''}{2}(x_2')^2 + \frac{\alpha_{12}'''}{3}(x_2')^3,$$

$$\pi'' = p_1'' = P_1 x_1'' \exp \frac{\alpha_{12}''}{2}(x_{12}'')^2 + \frac{\alpha_{12}'''}{3}(x''_2)^3,$$

из которых они и могут быть определены.

При помощи описанного метода были найдены коэффициенты Маргулеса для смесей воды с глицерином и спиртов с глицерином. Коэффициенты Маргулеса для воды со спиртами определялись обычным способом [5].

Система $C_2H_5OH+H_2O+C_3H_5(OH)_3$ при 50°

Путем графической интерполяции по опытным данным К. А. Дулицкой [2] было определено вероятное значение $\pi_{1/3}$ (см. [4]), лежащее между 150 и 170 мм. Для расчета было взято среднее значение $\pi_{1/3} = 165$ мм.

Коэффициенты Маргулеса были найдены из следующих опытных данных К. А. Дулицкой:

1. Для воды с глицерином

$$x_2' = 0{,}5132, \quad x_3' = 0{,}4868, \quad \pi' = p_2' = 39{,}0, \quad p_2 = 92{,}5;$$
$$x_2'' = 0{,}7030, \quad x_3'' = 0{,}2970, \quad \pi'' = p_2'' = 59{,}3.$$

2. Для спирта с глицерином

$$x_1' = 0{,}4930,\quad x_3' = 0{,}5070,\quad \pi' = p_1' = 158{,}0,\quad p' = 220{,}0,$$
$$x_1'' = 0{,}6458,\quad x_3'' = 0{,}3542,\quad \pi'' = p_1'' = 174{,}5\,.$$

3. Для спирта с водой

$$P_1 = 220{,}0,\quad \pi_{12} = 219{,}5,\quad \pi_{12} = 219,\quad \pi_{12} = 136,\quad p_2 = 92{,}5.$$

В данном случае расчет коэффициентов Маргулеса пришлось сделать по пяти точкам: 100; 97, 5; 95; 5 и 0% по спирту [5].

Получившиеся коэффициенты расчетных уравнений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты расчетных уравнений

$\frac{\alpha''_{12}}{2} = -0{,}128$	$\frac{\beta''_{21}}{2} = +2{,}310$
$\frac{\alpha''_{13}}{2} = -2{,}042$	$\frac{\beta''_{23}}{2} = -1{,}381$
$\frac{\alpha'''_{12}}{3} = +1{,}455$	$\frac{\beta'''_{21}}{3} = -1{,}455$
$\frac{\alpha'''_{13}}{3} = -1{,}142$	$\frac{\beta'''_{23}}{3} = +1{,}136$
$A_1 = +2{,}263$	$B_1 = -2{,}095$
$A_2 = +2{,}998$	$B_2 = +0{,}081$
$A_3 = +0{,}510$	$B_3 = +2{,}575$

Таблица 2

$C_2H_5OH + H_2O + C_3H_5(OH)_3$ при 50°

№ точек	Состав жидкости в мол. долях	Давление пара по Дулицкой		Давление пара рассчитанное	
		парциальн.	общее	парциальн.	общее
1	$x_1 = 0{,}6300$ $x_2 = 0{,}2190$ $x_3 = 0{,}1510$	164,5 30,0 —	194,5	166,9 29,2 —	196,1
2	$x_1 = 0{,}5130$ $x_2 = 0{,}3309$ $x_3 = 0{,}1561$	149,3 41,7 —	191,0	150,0 40,7 —	190,7
3	$x_1 = 0{,}3304$ $x_2 = 0{,}5151$ $x_3 = 0{,}1545$	125,1 58,4 —	183,5	130,7 51,9 —	182,6
4	$x_1 = 0{,}1679$ $x_2 = 0{,}6896$ $x_3 = 0{,}1425$	92,3 68,7 —	161,0	101,3 63,3 —	164,6
5	$x_1 = 0{,}3199$ $x_2 = 0{,}1848$ $x_3 = 0{,}4953$	139,6 17,4 —	157,0	135,8 15,1 —	150,9
6	$x_1 = 0{,}1448$ $x_2 = 0{,}3690$ $x_3 = 0{,}4862$	89,1 27,9 —	117,0	94,9 27,7 —	122,6

Поскольку парциальное давление третьего компонента принимаем равным нулю, то коэффициенты, соответствующие этому компоненту, не подсчитываются.

В табл. 2 приводятся сравнительные величины парциальных и общего давлений пара, рассчитанные при помощи коэффициентов табл. 1 и полученных К. А. Дулицкой на опыте.

В табл. 2, как и в последующих, принята нумерация компонентов, описанная в [4], т. е. компонентам присваивается номер в порядке их написания в системе. Из данных табл. 2 следует, что совпадения опытных и рассчитанных величин достаточно удовлетворительные, поэтому можно рассчитывать полную диаграмму

Результаты расчета приведены в табл. 3.

Таблица 3

$C_2H_5OH + H_2O + C_3H_5(OH)$ при 50°

№ точек	Давление в мм			№ точек	Давление в мм		
	p_1	p_2	π		p_1	p_2	π
1	0,0	92,2	92,5	34	111,6	22,7	134,3
2	70,0	85,1	156,6	35	70,5	21,3	91,8
3	0,0	82,2	82,2	36	0,0	20,8	20,8
4	100,7	80,1	180,8	37	178,9	38,5	217,4
5	74,8	73,4	148,2	38	169,2	30,4	199,6
6	0,0	70,6	70,6	39	162,6	24,7	187,3
7	115,8	76,6	192,4	40	156,3	20,6	176,9
8	107,2	66,8	174,0	41	147,4	17,8	165,2
9	77,5	61,3	138,8	42	132,4	15,9	148,3
10	0,0	59,0	59,0	43	106,7	14,6	121,3
11	126,2	73,2	199,4	44	64,6	13,9	78,5
12	123,5	61,4	184,9	45	0,0	13,6	13,6
13	111,9	54,0	165,9	46	198,6	20,8	219,4
14	78,5	49,7	128,2	47	184,7	16,5	201,2
15	0,0	47,8	47,8	48	175,2	13,5	188,7
16	136,2	68,7	204,9	49	167,4	11,2	178,6
17	134,5	55,8	190,3	50	158,9	8,7	167,6
18	129,3	47,6	176,9	51	146,9	8,5	155,4
19	114,3	42,2	156,5	52	128,2	7,7	135,9
20	77,7	39,1	116,8	53	99,5	7,2	106,7
21	0,0	37,7	37,7	54	57,6	7,0	64,6
22	147,9	62,0	209,9	55	0,0	6,9	6,9
23	144,6	49,6	194,2	56	220,0	0,0	220,0
24	140,9	41,2	182,1	57	201,8	0,0	201,8
25	132,9	35,5	168,4	58	189,2	0,0	189,2
26	114,3	31,8	146,0	59	179,5	0,0	179,5
27	74,9	29,7	104,6	60	170,2	0,0	170,2
28	0,0	28,8	28,8	61	159,0	0,0	159,0
29	162,0	52,2	214,2	62	143,5	0,0	143,5
30	155,9	41,3	197,2	63	121,3	0,0	121,3
31	151,5	33,7	185,2	64	90,7	0,0	90,7
32	145,4	28,5	173,9	65	50,1	0,0	50,1
33	134,1	25,0	159,1	66	0,0	0,0	0,0

Составы жидких смесей в таблице не указаны и заменены номерами точек на координатном треугольнике. Система нумерации точек подробно описана в [5] и кратко состоит в следующем: компоненты в треугольнике располагаются в порядке номеров, начиная от нижней левой вершины, по часовой стрелке. Треугольник разделен линиями равной концентрации через 10% по всем трем компонентам. Нумеруются точки пересечения этих линий, начало нумерации в верхнем углу треугольника и далее по строкам слева направо.

По табл. 3 построена диаграмма рис. 1, на которой нанесены изотермо-изобары систем. Кроме того, на рис. 2 представлена трехмерная диаграмма,

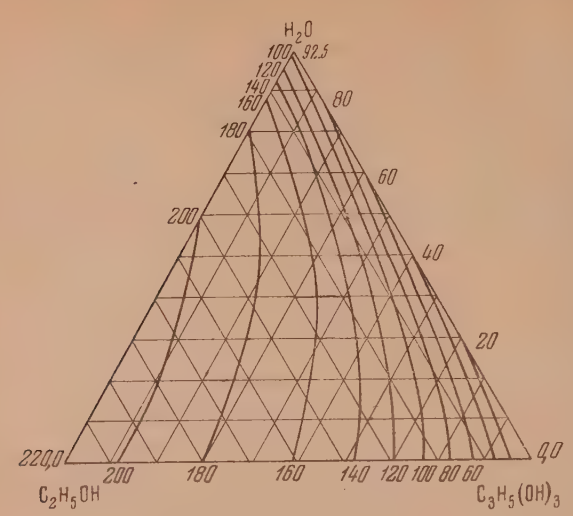


Рис. 1. Изотермо-изобары при 50° в системе $C_2H_5OH + H_2O + C_3H_5(OH)_3$

изображающая поверхность общего давления пара системы *ABCDEFGHA* и поверхность равновесного состав пара *AIGKELA*.

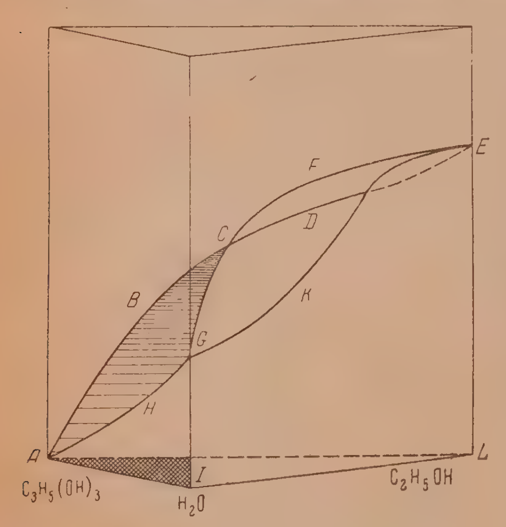


Рис. 2. Поверхности давления и состава пара в системе $C_2H_5OH + H_2O + C_3H_5(OH)_3$

Поскольку глицерин — нелетучий компонент, то последняя поверхность практически вся расположена в плоскости боковой грани призмы H_2O — C_2H_5OH, и только при весьма малых концентрациях воды и спирта давление пара глицерина становится соизмеримым с давлением пара других компонентов.

Поэтому поверхность равновесного пара, немного закругляясь у ребра H_2O — C_2H_5OH, далее направляется в вершину $C_3H_5(OH)_3$, практически сливаясь с основанием призмы.

Кривые *GCFEKG* являются диаграммой двойной смеси $C_2H_5OH + H_2O$, кривые *GIHAG* диаграммой двойной смеси $H_2O + C_3H_5(OH)_3$ и кривые *ABCDELA* — диаграммой двойной смеси C_2H_5OH — $C_3H_5(OH)_3$.

Система $CH_3OH + H_2O + C_3H_5(OH)_3$ при 50°

Все соображения, которые были приведены при описании предыдущей системы, сохраняют свою силу и в данном случае.

Пользуясь экспериментальными данными К. А. Дулицкой, путем графической интерполяции величина $\pi_{1/2}$ была принята равной 225 мм.

Коэффициенты Маргулеса определялись описанным методом из следующих опытных данных К. А. Дулицкой:

1. Для спирта с глицерином

$$x_1' = 0{,}2790,\quad x_3' = 0{,}7210,\quad \pi' = 153{,}0,\ P_1 = 406{,}0;$$

$$x_1'' = 0{,}6476,\quad x_3'' = 0{,}3524,\quad \pi'' = 306{,}5\,.$$

Таблица 4

Коэффициенты расчетных уравнений

$$\frac{\alpha_{12}''}{2} = +0{,}1425 \qquad \frac{\beta_{21}''}{2} = +0{,}9405$$

$$\frac{\alpha_{13}''}{2} = +1{,}8680 \qquad \frac{\beta_{23}''}{2} = -1{,}3810$$

$$\frac{\alpha_{12}'''}{3} = +0{,}5320 \qquad \frac{\beta_{21}'''}{3} = -0{,}5320$$

$$\frac{\alpha_{13}'''}{3} = -1{,}7970 \qquad \frac{\beta_{23}'''}{3} = +1{,}1360$$

$A_1 = +3{,}166$ $B_1 = -0{,}496$

$A_2 = -0{,}789$ $B_2 = -2{,}385$

$A_3 = -3{,}624$ $B_3 = +0{,}451$

Таблица 5

$CH_3OH + H_2O + C_3H_5(OH)_3$ при 50°

№ точек	Состав жидкости в мол. долях	Давление по Дулицкой		Давление рассчитанное	
		парциальн.	общее	парциальн.	общее
1	$x_1 = 0{,}6827$ $x_2 = 0{,}1688$ $x_3 = 0{,}1485$	305,8 20,0 —	325,8	307,7 16,1 —	323,8
2	$x_1 = 0{,}5247$ $x_2 = 0{,}3245$ $x_3 = 0{,}1508$	261,0 33,0 —	294,0	256,3 30,7 —	287,0
3	$x_1 = 0{,}4471$ $x_2 = 0{,}3993$ $x_3 = 0{,}1636$	240,0 39,0 —	279,0	229,6 37,3 —	266,9
4	$x_1 = 0{,}1937$ $x_2 = 0{,}6515$ $x_3 = 0{,}1548$	124,2 60,3 —	184,5	124,2 58,8 —	183,0
5	$x_1 = 0{,}3583$ $x_2 = 0{,}1128$ $x_3 = 0{,}5289$	201,0 10,5 —	211,5	202,1 7,5 —	209,6
6	$x_1 = 0{,}1993$ $x_2 = 0{,}3001$ $x_3 = 0{,}5006$	125,0 25,0 —	150,0	125,3 21,7 —	147,0

2. Для спирта с водой

$$P_1 = 406,0, \quad \pi_{12} = 395, \quad \pi_{12} = 126, \quad P_2 = 92,5.$$

Третья пара — вода с глицерином, уже рассматривалась в первой системе.

Используя все указанные исходные величины, были найдены коэффициенты для расчетных уравнений, сведенные в табл. 4.

Как и в первой системе, коэффициенты для нелетучего глицерина не определялись.

По данным К. А. Дулицкой можно произвести проверку найденных коэффициентов. Результаты проверки приведены в табл. 5.

Из табл. 5 следует, что совпадения опытных и рассчитанных величин лучше, чем в предыдущей системе. Отклонения по абсолютной величине очень невелики даже для парциальных давлений. Исключение составляет только третья точка.

Результаты полного расчета диаграммы приведены в табл. 6 и на диаграмме рис. 3, на которой нанесены изотермо-изобары системы по данным табл. 6.

Подводя итоги экспериментальному исследованию тройных систем, описанному в настоящей работе и ранее [4, 6, 7, 8], надо отметить, что при

Таблица 6

$CH_3OH + H_2O + C_3H_5(OH)_3$ при 50°

№ точек	Давление в мм			№ точек	Давление в мм		
	P_1	P_2	π		P_1	P_2	π
1	0,0	92,5	92,5	34	125,7	21,7	147,4
2	67,2	83,8	151,0	35	63,1	21,2	84,3
3	0,0	82,2	82,2	36	0,0	20,8	20,8
4	116,8	76,5	193,3	37	328,0	25,7	353,7
5	70,7	74,8	145,5	38	307,7	20,8	328,5
6	0,0	70,6	70,6	39	286,4	17,7	304,1
7	156,8	69,5	226,3	40	259,3	15,7	275,0
8	124,4	64,9	189,3	41	223,3	14,6	237,9
9	72,3	68,1	140,4	42	176,6	14,0	190,6
10	0,0	59,0	59,0	43	120,5	13,7	134,2
11	191,8	62,4	254,2	44	59,1	13,6	72,7
12	168,2	56,8	225,0	45	0,0	13,6	13,6
13	128,9	57,7	186,6	46	366,0	13,4	379,4
14	72,1	50,1	122,2	47	340,1	10,5	350,6
15	0,0	47,8	47,8	48	317,1	8,7	325,8
16	224,8	54,7	279,5	49	292,1	7,4	299,5
17	206,4	48,5	254,9	50	261,0	7,0	268,0
18	175,8	44,3	220,1	51	221,1	6,6	227,7
19	130,5	41,4	171,9	52	171,3	6,5	177,8
20	70,4	39,3	109,7	53	114,0	6,5	120,5
21	0,0	37,7	37,7	54	54,4	6,7	61,1
22	257,2	46,3	303,5	55	0,0	6,9	6,9
23	241,4	39,8	281,2	56	406,0	0,0	406,0
24	216,4	35,6	252,0	57	371,5	0,0	371,5
25	179,5	32,8	212,3	58	344,9	0,0	344,9
26	129,2	30,9	160,1	59	320,3	0,0	320,3
27	67,4	29,7	97,1	60	292,8	0,0	292,8
28	0,0	28,8	28,8	61	258,7	0,0	258,7
29	292,0	36,6	328,6	62	215,9	0,0	215,9
30	275,0	30,6	305,6	63	164,3	0,0	164,3
31	252,8	26,7	279,5	64	107,0	0,0	107,0
32	222,0	24,2	246,2	65	49,8	0,0	49,8
33	179,7	22,7	202,4	66	0,0	0,0	0,0

каждом исследовании тройной системы наряду с задачей расчета и построения диаграммы ставилась задача проверки метода исследования по контрольным опытным данным. В результате можно сказать, что метод себя оправдывает. Большинство отклонений общего давления от опытных значений не выходит за пределы 2—3% и только в отдельных случаях достигает 5%. По парциальным давлениям дело обстоит несколько хуже.

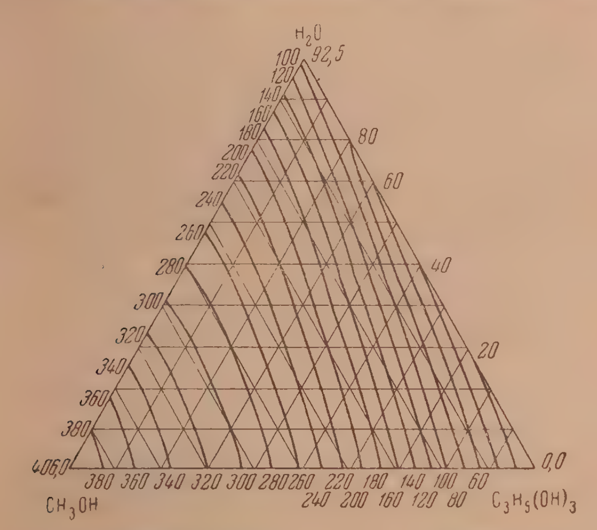


Рис. 3. Изотермо-изобары при 50° в системе $CH_3OH + H_2O + C_3H_5(OH)_3$

Если парциальное давление не очень мало, то, как правило, степень отклонения та же, что и для общего давления. Если же парциальное давление мало, то в процентном отношении отклонение получится больше, хотя по абсолютной величине не превышает 3—4 мм.

Трудно указать истинную причину этих отклонений. Общеизвестно, что непосредственное определение парциальных давлений является сложным и трудным экспериментом, точность которого установить весьма трудно. Поэтому не ясно, чему в каждом данном случае надо отдать предпочтение — экспериментальной цифре или рассчитанному значению, получившемуся на базе более точных экспериментальных определений общего давления. Такая постановка вопроса особо справедлива потому, что отклонения бывают как в сторону завышения, так и в сторону занижения результатов.

Далее заслуживает внимания то обстоятельство, что присутствие нелетучего компонента не налагает запрета на исследование системы (системы с глицерином) примененным здесь методом. Можно даже считать, что принципиально нет возражений против исследования системы, содержащей два нелетучих компонента, например: спиртовый или водный раствор глицерина и никотина. Исследование такой системы было бы даже проще, чем других. В распоряжении автора не было соответствующих опытных данных, поэтому не представлялось возможным такую систему проверить.

Выводы

1. Показано, что присутствие нелетучего компонента не является препятствием к нахождению коэффициентов Маргулеса для всех трех двойных систем.

2. Показано, что присутствие нелетучего компонента не налагает запрета на расчет изотермического равновесия в тройной системе по пред-

лагаемому методу и в принципе метод должен быть применим для тройных систем, содержащих даже два нелетучих компонента.

3. По опытным данным К. А. Дулицкой рассчитаны и построены полные диаграммы изотермического равновесия для двух тройных систем при 50°С:

$$C_2H_5OH + H_2O + C_3H_5(OH)_3.$$
$$CH_3OH + H_2O + C_3H_5(OH)_3.$$

4. Подводя итог результатам исследования девяти тройных систем, включающих в себя компоненты, весьма различные по своим свойствам и образующие попарно диаграммы различных типов, можно с достаточной степенью уверенности полагать, что метод, использованный для исследования тройных систем, себя оправдал, является в достаточной мере общим и потому может быть применен для исследования любых тройных систем. Необходимым условием является неограниченная смешиваемость компонентов в жидком состоянии.

Поступила
18.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Дулицкая, Журн. общ. химии, 15, 9, 1945.
2. К. А. Дулицкая, Журн. общ. химии, 15, 22, 1945.
3. M. Margules, Sitz. Ber. Wien. Akad., 104, 1243, 1895.
4. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, 26, 898, 1952.
5. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, 14, 562, 1940.
6. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, 26, 1144, 1952.
7. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, 26, 1152, 1952.
8. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, 26, 1405, 1952.

О РАВНОВЕСИИ ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткулина

Как известно, изучение распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями и, следовательно, нахождение составов сопряженных растворов, а также критической точки взаимной растворимости имеет большое теоретическое и практическое значение. В случае двухкомпонентных систем ноды всегда параллельны оси абсцисс, а критическая точка всегда является максимальной или минимальной точкой бинодальной кривой. Для более точного определения положения критической точки в бинарной системе обычно применяется известное правило прямолинейного диаметра В. Ф. Алексеева. Следовательно, в этих случаях знание бинодальной кривой, найденной методом В. Ф. Алексеева, позволяет определять составы сопряженных растворов и критическую точку взаимной растворимости.

Иное положение в трехкомпонентных системах. Чтобы иметь полное представление о растворимости в таких системах, необходимо экспериментально определить составы сопряженных растворов, т. е. положение нод, и критической точки смешиваемости. При определении последних часто встречаются большие экспериментальные затруднения. Поэтому предлагались различные косвенные методы для нахождения этих величин. Одним из таких методов является эмпирическое правило Д. Н. Тарасенкова [1], которое, как отмечает автор, применимо, главным образом, к системам с водой и спиртом.

Экспериментальным путем, т. е. в результате изучения большого числа систем, было установлено, что в трехкомпонентных системах ноды в большинстве случаев располагаются веерообразно, а критическая точка смешиваемости обычно находится ниже верхней точки бинодали.

С теоретической точки зрения этот вопрос в последнее время был рассмотрен Л. А. Ротиняном [2], который вывел оригинальное уравнение, связывающее коэффициент распределения сорастворимого компонента K_i с длиной ноды $a_1 b_1$ и углом θ, под которым эта нода наклонена к стороне треугольника, отвечающей бинарной расслаивающейся системе:

$$K_i = 1 - \frac{a_1 b_1}{x_i''} \sin \theta, \qquad (1)$$

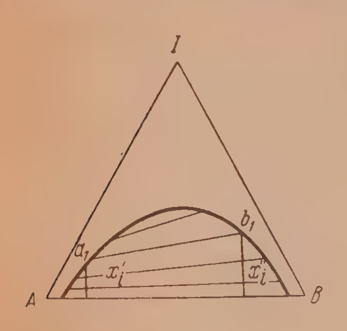
где x_i'' — молярная доля распределяемого вещества во второй фазе (см. рисунок). Если через x_i' обозначить молярную долю распределяемого вещества в первой фазе, то коэффициент распределения выразится так:

$$K_i = \frac{x_i'}{x_i''}.$$

Из приведенного уравнения (1) Л. А. Ротинян [2] делает вывод, что при наличии нод, параллельных стороне треугольника, должно удовлетворяться следующее условие:

$$K_i = 1; \ \frac{a_1 b_1}{x_i''} \sin\theta = 0 \ \text{и} \ U_i = 0, \tag{2}$$

«т. е. максимальная работа образования разности концентрации x_i' и x_i'' между фазами (′) и (″) равна нулю и, следовательно, система гомогенна» [2]. Отсюда автор приходит к заключению, «что диаграммы с коннодами, параллельными стороне треугольника состава, не совместимы с наличием гетерогенной области, а поэтому такие треугольные системы невозможны».



Между тем в литературе известно довольно много систем, в которых ноды параллельны стороне треугольника и коэффициент распределения делается равным единице значительно раньше, чем достигается критическая точка смешиваемости. Так, например, Н. А. Колосовский с сотрудниками [3], много работавший в области изучения коэффициентов распределения между несмешивающимися жидкостями, делит изученные им системы на две группы:

1. Системы, в которых коэффициент распределения непрерывно возрастает и становится равным единице только в критической точке.

2. Системы, в которых коэффициент распределения становится равным единице задолго до достижения критической точки, после чего, продолжая возрастать, достигает максимального значения и затем уменьшается, становясь опять равным единице в критической точке.

Так как в этих системах при наличии двух жидких фаз коэффициент распределения равен единице, то ему будет соответствовать нода, параллельная стороне треугольника. В работах Н. А. Колосовского концентрации выражались в молях на литр раствора. В системах изопропиловый спирт — диизопропиловый эфир — вода [4], изопропиловый спирт — толуол — вода [5] и др., где состав выражен в весовых процентах, также имеются ноды, параллельные стороне треугольника. Наконец, в изученной нами системе этиловый спирт — дихлорэтан — вода [6] ноды резко изменяют свое положение в зависимости от способа выражения состава. Причем при выражении состава в молярных долях некоторые ноды оказываются параллельными стороне треугольника. То же самое имеет место и в системе этиловый спирт — бензол — вода [7].

Из этих примеров следует, что вывод Л. А. Ротиняна о невозможности существования систем, у которых ноды параллельны стороне треугольника, не согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Такое расхождение между теоретическими выводами и опытными фактами имеет место вследствие того, что при анализе своего уравнения автор [2] неточно определил условия критической точки.

В самом деле, согласно уравнению (1) в критической точке должны соблюдаться следующие условия:

$$K_i = 1, \ U_i = 0, \ a_1 b_1 = 0 \ \text{и} \ \frac{a_1 b_1}{x_i''} \sin\theta = 0, \tag{3}$$

где $U_i = \ln \frac{x_i'}{x_i''}$ есть изотермическая работа переноса одного моля распре-

деляемого вещества из одного слоя в другой. Из уравнения (1) также следует, что, когда нода параллельна стороне треугольника, должно удовлетворяться условие (2). Л. А. Ротинян считает, что условие (2) совершенно идентично условию критической точки (3), т. е. условию исчезновения области расслаивания.

В действительности же они не идентичны, так как член $\frac{a_1 b_1}{x_i''} \sin\theta$ в условии (3) равен нулю вследствие того, что $a_1 b_1 = 0$, а в условии (2) он равен нулю, потому что $\sin\theta = 0$; а так как только в критической точке длина ноды равна нулю, то условие (2) не может являться условием критической точки. Поэтому, исходя из условия (2), нельзя утверждать, что ноды, параллельные стороне треугольника, невозможны. Наличие систем с нодами, параллельными стороне треугольника, как это может быть легко показано, не противоречит уравнению (1). В самом деле, из уравнения (1), написанного в несколько ином виде,

$$x_i'' - x_i' = a_1 b_1 \sin\theta,$$

следует, что равенство $x_i'' = x_i'$ может иметь место в трех случаях: а именно:

$$\begin{aligned} &\text{когда} \quad a_1 b_1 = 0, \ \text{а} \ \sin\theta \neq 0, \\ &\text{»} \quad a_1 b_1 \neq 0, \ \text{а} \ \sin\theta = 0, \\ &\text{»} \quad a_1 b_1 = 0 \ \text{и} \ \sin\theta = 0. \end{aligned}$$

Первый случай соответствует критической точке смешиваемости, когда последняя находится не на вершине бинодальной кривой. Системы с таким местоположением критической точки и веерообразным расположением нод встречаются наиболее часто. Но это не единственный возможный случай.

Второй случай соответствует нодам, параллельным стороне треугольника. В таких системах вследствие изменения состава соприкасающихся фаз и концентрации распределяемого вещества в них ноды меняют свое расположение, и хотя бы одна из них оказывается параллельной стороне треугольника. Этой ноде и будет соответствовать условие второго случая. Коэффициент распределения при этом будет равен единице, но обе жидкие фазы будут существовать в равновесии, и гетерогенность сохранится. В трехкомпонентных системах гетерогенность исчезает лишь тогда, когда в сопряженных растворах станут равными концентрации двух компонентов, а не одного, как это имеет место в двухкомпонентных системах. В n-компонентной системе должно иметь место равенство концентраций $(n-1)$ компонентов.

Таким образом, для критической точки смешиваемости в трехкомпонентных системах должно иметь место равенство концентраций распределяемого вещества в двух жидких фазах, т. е. $x_i'' = x_i'$. Однако при наличии такого равенства полная взаимная растворимость двух жидких фаз может и не наступить. Из уравнения (1) следует вполне согласующийся с опытными данными вывод, что единственным и достаточным условием критической точки взаимной растворимости является равенство ноды нулю.

Наконец, третий случай будет соответствовать таким системам, у которых критическая точка взаимной растворимости находится на вершине бинодальной кривой. В этом случае, касательная в критической точке параллельна стороне треугольника. Возможность существования систем с критической точкой, расположенной на вершине бинодальной кривой, является, на наш взгляд, интересным выводом из уравнения Л. А. Ротиняна.

Выводы

1. Рассмотрено уравнение Л. А. Ротиняна и показано, что в случае параболовидной кривой расслаивания в трехкомпонентных системах ноды могут быть параллельны стороне треугольника, когда жидкие фазы находятся в равновесии.

2. Исходя из того же уравнения, сделано заключение, что критическая точка взаимной растворимости в трехкомпонентных системах может находиться и на вершине бинодальной кривой расслаивания.

Среднеазиатский государственный
университет
Ташкент

Поступила
5.X.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Тарасенков, И. А. Паульсен, Журн. общ. химии, 9, 83, 1938.
2. Л. А. Ротинян, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 17, 64, 1949.
3. Н. А. Колосовский и Ф. С. Куликов, Тр. Среднеаз. гос. ун-та, сер. VI, в. 8, 1935.
4. F. J. Frere, Ind. Eng. Chem., 41, 2365, 1949.
5. E. R. Waschburn, A. E. Beguin, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 579, 1940.
6. В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткулина, Журн. физ. химии, 26, 892, 1952.
7. J. Barbaudy, Rec. trav. chim., 45, 207, 1926.

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ КРИВАЯ ФОТОСЛОЯ ПРИ ДЕЙСТВИИ МЕТАЛЛОВ *

И. Л. Ройх

Фотографическое действие металлов исследовалось разными авторами, но они рассматривали явление лишь с качественной стороны. Для проведения количественных экспериментальных исследований в указанной области необходимо определить правомерность фотографических измерений, т. е. получить характеристическую кривую и убедиться в наличии фотометрического интервала. В настоящей работе излагаются результаты исследования характеристических кривых фотослоя, полученных при действии металлов.

Методика постановки опытов

Получение характеристической кривой фотослоя при действии металлов не может быть проведено так, как со светом. В отношении металлов дело обстоит иначе. Фотографический эффект, обязанный свежезачищенной поверхности металла, самопроизвольно уменьшается со временем на воздухе, так как поверхность эта непрерывно покрывается слоем окисла. Этот вопрос был нами рассмотрен при исследовании кинетики выделения фотографически активных частиц [1]. При постановке опытов надо было обязательно считаться с существованием указанного процесса. Регулирование интенсивности выделения этих частиц слишком затруднительно. Поэтому мы остановились на другом методе, исходящем из того, что интенсивность выделения активных частиц за определенный промежуток времени является постоянной.

Опыт заключался в повторении кратное число раз заданного времени экспозиции, т. е. сохранении постоянной интенсивности и изменения времени экспозиции. Здесь под постоянной интенсивностью следует понимать число частиц, выделяемых металлом за любой избранный промежуток времени, который в данной серии служит как бы единицей, повторяющейся целое число раз. По истечении данного промежутка времени поверхность металла вновь зачищается, и тогда за последующий промежуток времени выделится столько же частиц, сколько и за предыдущий, равный ему.

Получение характеристической кривой проводилось следующим образом. Из цинка и магния были приготовлены параллелепипеды размером $120 \times 15 \times 15$ мм. На фотопластинку, служившую предметом исследования, помещалась тонкая слюдяная пластинка толщиною в 0,11 мм с окном несколько менее размера грани металлического бруска. Металлический брусок, поверхность зачищенной грани которого являлась источником фотографически активных частиц, в свою очередь, помещался на слюдяное окно. Таким образом, металлическая поверхность непосредственно фотопластинки не касалась. Расстояние между металлом и фотопластинкой определялось толщиной слюды. Применение слюды предохраняло от проникновения частиц, и потому они могли пройти только через окно; слюда не пропускает упомянутых частиц, в отличие от ряда других материалов, как бумага, картон, целофан и пр.

* Возникновение фотоактивного излучения при коррозии металлов было впервые обнаружено и исследовано А. А. Ульяновым (см. ДАН, 16, 213, 1937; Труды совещания по вопросам коррозии 1938 г., Изд-во АН СССР, 1940). *Редакция.*

Перед экспозицией поверхность «рабочей» грани металлического бруска зачищалась при помощи наждачного полотна, укрепленного на зеркальном стекле. При этом надо было стремиться к сохранению плоской поверхности металла, в противном случае расстояние между металлом и фотопластинкой в отдельных местах не сохранялось бы постоянным. Между тем расстояние имеет существенное значение; в одной из предыдущих работ нами было показано, что фотографический эффект металла находится в экспоненциальной зависимости от расстояния [2].

После зачистки металлический брусок, как мы уже упоминали, помещался на слюдяное окно. По истечении заданного промежутка времени, скажем 10 мин., металл снимался, вновь зачищалась его поверхность, и затем он опять помещался на слюдяное окно, но уже не всей своей длиной, а лишь 0,9 ее, т. е. брусок был смещен относительно начального положения; та же операция через 10 мин. в точности повторялась и брусок уже действовал на фотопластинку 0,8 своей длины и т. д. Таким образом, изображение от металлического бруска представляло собою прямоугольник, размер которого равнялся размеру окна и состоял из 10 полос. Первая полоса являлась результатом 10-минутного воздействия для избранного промежутка времени, вторая — 20-минутного, третья — 30-минутного и т. д., последняя — 100-минутного воздействия. 10 полос дают возможность получить 10 точек для проведения характеристической кривой после обычной обработки фотопластинки и фотометрирования.

Описываемые нами опыты проводились в термостате при определенной температуре, значительно выше комнатной. Более высокая температура обеспечивает больший фотографический эффект: число фотографически активных частиц, выделяемых металлом, находится в экспоненциальной зависимости от температуры [3]. Применялся метолгидрохиноновый проявитель.

Фотометрирование производилось при помощи микроскопа, приспособленного в качестве денситометра. Источником света служила 3-ваттная лампочка накаливания, укрепленная под предметным столиком. Для сохранения постоянства накала в качестве источника тока применялся свинцовый аккумулятор. На предметном столике помещалась диафрагма, молочное стекло и исследуемая фотопластинка. Измерение интенсивности светового пучка осуществлялось при помощи серно-серебряного фотоэлемента с запирающим слоем ФЭСС-2, установленного на месте окуляра. Фототоки регистрировались зеркальным гальванометром чувствительностью $4 \cdot 10^{-9}$ А/мм. При измерении учитывалась начальная нестабильность фотоэлемента; отсчет производился только после проверки неизменности показания гальванометра.

Результаты измерений

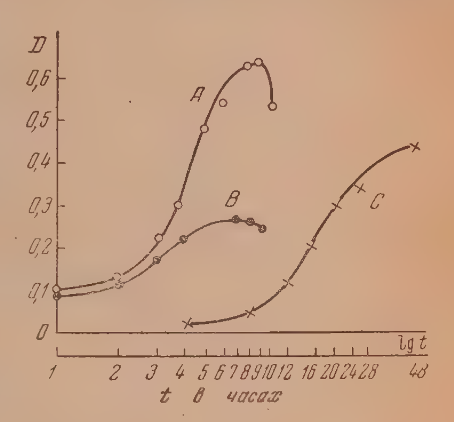
На рисунке приведены в качестве примера кривые для трех различных фотопластинок: *А* — изоорто, 250 по Х и Д; *В* — изоорто, 150 по Х и Д; *С* — диапозитивные. На оси абсцисс отложены значения времени в часах и соответствующие им логарифмы; на оси ординат — значения оптической плотности. Все три кривые указывают на различные значения коэффициента контрастности и фотографической широты. Так, для кривой *А* фотографическая широта равна 0,37 и соответствует интервалу времени от 3 до 7 час., для *В* — равна 0,48 и соответствует интервалу времени от 2 до 6 час. и для *С* — равна 0,31 и соответствует интервалу от 12 до 24 час. Эти указания существенны для проведения количественных опытов с металлами, так как именно в приведенных интервалах надлежит выбирать время экспозиции при работе с данными фотопластинками в таких же условиях. Представленные на рис. 1 кривые не исчерпывают всех форм характеристических кривых, которые были нами получены, они являются лишь наиболее типичными.

Мы исследовали зависимость фотографической широты от ряда факторов. Как известно, под фотографической широтой светочувствительного слоя понимают разность логарифмов количеств освещения, соответствую-

щих концу и началу прямолинейного участка характеристической кривой [4]:

$$L = \lg E_2 t_2 - \lg E_1 t_1,$$

где E_2 — освещенность и t_2 — время освещения, соответствующие концу прямолинейного участка характеристической кривой, а E_1 и t_1 — аналогичные величины, соответствующие началу этого участка. В нашем случае $E_2 = E_1 = na$, где n — число частиц, падающих на фотопластинку в единицу времени, a — среднее значение энергии, необходимое для совершения элементарного фотохимического акта. В приведенных опытах число частиц, попадающих на фотопластинку за время однократной экспозиции, является величиной постоянной, а потому произведение из числа частиц на значение средней энергии также является величиной постоянной, и, следовательно, логарифмы их произведений сократятся. Таким образом, фотографическая широта определится здесь как разность логарифмов времен экспозиции.



Таблица

Зависимости фотографической широты при действии металлов от условий опыта

Условия опыта	Число полученных кривых	Фотографическая широта	Соответствующие значения времени в минутах: интервал времени	Соответствующие значения времени в минутах: общее время
Время однократной экспозиции в минутах				
10	5	0,40	20—50	30
30	4	0,45	60—170	110
60	10	0,30	150—300	150
Время проявления в минутах				
0,5	4	0,21	80—120	50
2	2	0,52 (?)	45(?)—150	105
3	3	0,32	90—190	100
Температура при проведении опыта, °C				
50	4	0,22	90—150	60
65	4	0,40	60—150	90
75	4	0,52	40—150	105
Температура проявления, °C				
18	4	0,28	90—170	80
30	4	0,42	60—160	100
35	2	0,73	30—160	130
Разные металлы				
Цинк	3	0,36	70—160	90
Магний	4	0,37	60—140	80

В таблице приведены результаты исследования фотографической широты при действии металлов в зависимости от различных условий.

Все опыты выполнялись при помощи цинкового бруска на фотопластинках изоорто, 300 по Х и Д за исключением одной серии (время однократной экспозиции 60 мин.), которая производилась на фотопластинках изоорто 200 по Х и Д.

Остановимся на данных таблицы.

1) Влияние времени однократной экспозиции. Под временем однократной экспозиции мы понимаем время между двумя зачистками поверхности металла. В опытах оно составляло: 10, 30, 60 мин. и более. Опыты показали, что фотографическая широта зависит от этого времени (см. таблицу). Так, для 10 мин. фотографическая широта равна 0,40; в том случае, когда время однократной экспозиции равно 30 мин., фотографическая широта равна 0,45, причем растет как время начала интервала, так и время конца его. Время однократной экспозиции в 60 мин. не подлежит сравнению, поскольку эти опыты выполнялись на пластинках другой чувствительности.

2) Влияние времени проявления. В таблице приведены данные для 0,5, 2 и 3 мин. Опыты показывают, что с увеличением времени проявления растет фотографическая широта. Так, при проявлении на протяжении 0,5 мин. фотографическая широта равна 0,21, а при 3 мин. — 0,32.

3) Влияние температуры, при которой производился опыт. Опыты производились при температурах 50, 60 и 70°С. Как видно из таблицы, с увеличением температуры фотографическая широта растет, причем начальное время интервала уменьшается, а конечное остается неизменным.

4) Влияние температуры проявления. Получены данные для трех значений температуры: 18, 19, 30 и 35°С. Данные таблицы показывают, что с увеличением температуры, при которой производится проявление, фотографическая широта возрастает. В этом случае с увеличением температуры уменьшается начальное время интервала при почти неизменном значении конечного времени.

Общий вывод, который можно сделать на основании полученных нами характеристических кривых, заключается в том, что они совершенно подобны аналогичным кривым, получаемым при действии света. При постановке наших опытов имеется область недодержек, область нормальных экспозиций и соляризация, т. е. все то, что хорошо известно для характеристических кривых, полученных при действии света. Наличие фотометрического интервала для характеристических кривых фотослоя при действии металла является основанием для проведения фотографических исследований в указанной области.

Выводы

1. Получены характеристические кривые при действии металла на фотослой.

2. Указанные характеристические кривые имеют область недодержек, область нормальных экспозиций и соляризацию; наличие фотометрического интервала является основанием для проведения количественных фотографических исследований с металлами.

Одесский институт инженеров
мукомольной промышленности
им. И. В. Сталина

Поступила
1.VIII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Ройх, ДАН 73, 119, 1948.
2. И. Л. Ройх, ДАН 70, 253, 1950.
3. И. Л. Ройх и Ф. Е. Мазаев, ДАН 72, 335, 1950.
4. К. В. Чибисов, Теория фотографических процессов, т. 1, Кинофотоиздат, 1935.

ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ

С. С. Васильев

В многочисленных статьях и книгах, посвященных физике разряда, постояннно затрагивается в той или иной форме вопрос о связи между параметрами электрического разряда и элементарными процессами, происходящими в нем. Однако обилие и разнообразие предложенных разными авторами соотношений невольно ставит в затруднение того физико-химика, который должен решить вопрос, какие же из этих соотношений являются основными для вопроса о механизме активации реакций в электрических разрядах.

В настоящей работе в основу всех рассуждений, относящихся к проблеме элементарных процессов в разряде, положено уравнение энергетического баланса разряда. Благодаря этому удается установить такие исходные соотношения, которые в весьма простой и наглядной форме связывают внешние параметры разряда с элементарными физико-химическими процессами, в нем протекающими. Эти соотношения могут применяться в теории активации химических процессов во всех тех случаях, когда первичным звеном активационного процесса является процесс столкновения электронов с молекулами и когда специальные особенности активационного процесса сказываются лишь в том или ином особом типе вторичных процессов, следующих за указанным первичным актом столкновения.

Подготовительными к настоящей работе являются ранее опубликованные работы [1—3].

Перед началом изложения сделаем следующие замечания.

Под основными элементарными процессами для электрических разрядов следует подразумевать те процессы, которые осуществляются в любом типе электрического разряда. Таковыми будут процессы столкновения электронов с молекулами газа, процессы диффузии электронов, ионов и возбужденных молекул из зоны разряда, процессы потери энергии возбуждения возбужденными молекулами путем излучения и ударов второго рода.

Далее, мы будем предполагать, что в разряде господствует не термодинамическое, а стационарное распределение энергии, что отвечает не слишком большим давлениям газа; когда можно пренебрегать рекомбинацией электронов и ионов в объеме. Нижняя же граница давлений, когда еще будут справедливы приводимые ниже рассуждения, определится условием, согласно которому длина свободного пробега будет мала по сравнению с геометрическими размерами разрядной зоны. В этом случае приэлектродные части разряда будут уже достаточно плотно прижаты к электродам, и можно считать, что главную протяженность разрядной зоны образует «положительный столб» разряда.

Концентрации электронов, ионов и возбужденных частиц будем считать усредненными по всему поперечному сечению разрядной зоны.

Наконец, отметим, что все расчеты мы будем вести в предположении, что в зоне разряда находится какой-то газ, состоящий из одного сорта молекул. Это сокращает число индексов при написании формул, отчего изложение выигрывает в простоте. В тех случаях, когда газовая смесь обладает «средними» свойствами, аддитивно определяемыми свойствами ее компонентов, переход от одного газа к смеси не представляет никакого труда. Если же имеет место отступление от аддитивности и вычисление средних свойств требует учета взаимодействия компонентов, усреднение должно производиться после специального анализа таких взаимодействий. Поэтому здесь, рассматривая лишь основные элементарные процессы в разряде в возможно более общем виде, мы не будем касаться специального анализа возможного взаимного влияния компонентов газовой смеси на процессы возбуждения и ионизации молекул.

Связь энергетического баланса разряда, электронной температуры и общего числа электронных столкновений

Непосредственные калориметрические измерения [4] позволяют измерить мощность U, потребляемую разрядом, и разделить ее на две части: мощность, выделяемую на электродах Q, и мощность, поступающую в зону разряда H,

$$U = Q + H. \tag{1}$$

Опыт показывает, что с изменением расстояния между электродами l мощность Q остается практически неизменной, а мощность H возрастает пропорционально расстоянию l, т. е.

$$H = W \cdot l, \tag{2}$$

где W — мощность, относимая к единице длины разрядной зоны.

Наиболее просто вести расчет для случая постоянного тока *. Обозначая через E градиент потенциала, через i силу тока, напишем **

$$H = iE. \tag{3}$$

Если w_e — средняя тепловая скорость электронов, v_e — средняя скорость их направленного движения, m_e — масса электронов, e — заряд электронов, λ_e — их свободный пробег, то, согласно расчетам, которые приведены в книге Д. А. Рожанского [5],

$$v_e = \frac{2}{\pi} \frac{\lambda_e}{m_e m_e} eE = \beta^- E, \tag{4}$$

где β^- — подвижность электронов. Аналогичное выражение получается и для скорости направленного движения ионов, которая также обратно пропорциональна массе и скорости ионов. Так как масса электронов во много раз больше массы ионов, в первом приближении можно считать, что электричество в газовом разряде переносится практически только электронами. Тогда можно написать

$$i = \pi \rho^2 e v_e n_e, \tag{5}$$

где ρ — радиус разрядной зоны, n_e — концентрация электронов. В этом выражении e должно быть выражено в кулонах на электрон, чтобы сила тока оказалась выраженной в амперах.

Средняя тепловая скорость электронов связана с температурой электронов T_e соотношением:

$$w_e = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT_e}{m_e}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \alpha_e, \tag{6}$$

где α_e — наивероятнейшая скорость электронов.

Теперь мы можем сформулировать основное уравнение энергетического баланса разряда, связывающее мощность, подводимую к единице длины разрядной зоны, с теми первичными элементарными актами, которые обуславливают восприятие этой мощности частицами газа.

---

* Приводимые ниже рассуждения можно применять и для медленно меняющегося переменного тока, пользуясь вместо градиента E величиной $E' = E \cos \varphi$. Это возможно во всех случаях, когда ток разряда можно считать током конвекции. В этом случае величина E' будет отвечать градиенту, приложенному к активному сопротивлению. Поэтому его можно назвать «активным градиентом».

** Здесь и ниже не вводятся численные коэффициенты, дающие перевод из одной системы единиц в другую.

Ведя расчет на единицу длины разрядной зоны, найдем

$$W = iE = z\bar{\varepsilon}, \tag{7}$$

где z — общая скорость столкновений электронов с молекулами газа, приходящаяся на единицу длины разрядной зоны, $\bar{\varepsilon}$ — энергия, в среднем передаваемая при каждом столкновении электрона с молекулами.

Скорость столкновений электронов, приходящаяся на единицу длины разрядной зоны z, связана со скоростью столкновений на единицу объема разрядной зоны Z очевидным соотношением:

$$z = \pi\rho^2 Z. \tag{8}$$

Общая скорость столкновений электронов с молекулами в единице объема равна

$$Z = \frac{w_e}{\lambda_e} n_e. \tag{9}$$

Средний свободный пробег электронов равен (см. [6], стр. 230)

$$\lambda_e = \frac{4}{\pi d^2 n}, \tag{10}$$

где n — средняя концентрация молекул газа в зоне разряда*.

Под d будем подразумевать газокинетический диаметр невозбужденных молекул. Тогда скорости столкновений z и Z будут общими газокинетическими скоростями.

При рассмотрении специальных форм столкновения электронов с молекулами в дальнейшем будут введены коэффициенты, учитывающие изменение эффективного сечения с изменением скорости электронов и характера столкновения.

Средняя энергия, передаваемая при столкновениях, может быть представлена в виде доли $\varkappa$ от кинетической энергии электронного газа:

$$\bar{\varepsilon} = \varkappa \frac{3}{2} kT_e. \tag{11}$$

Выражая kT в джоулях на молекулу, мы получим $\bar{\varepsilon}$ в джоулях на столкновение. Выражая заряд e в кулонах на электрон, деля $\bar{\varepsilon}$ на e и обозначая $\frac{3}{2}\frac{kT_e}{e} = \xi$ (где ξ — электронная температура, выраженная через электроновольты), получим

$$\bar{\varepsilon} = \varkappa\xi. \tag{12}$$

В этом выражении $\bar{\varepsilon}$ выражено уже в электроновольтах на столкновение.

Приведенных уравнений достаточно, чтобы получить следующие соотношения. Используя равенства (7), (11), (5), (8), (9), (4), (6), получаем:

$$E = \frac{\sqrt{6}\sqrt{\varkappa}\, kT_e}{e\lambda_e} = \sqrt{\frac{8}{3}}\frac{\sqrt{\varkappa}\xi}{\lambda_e}, \tag{13}$$

$$\frac{w_e}{v_e} = \sqrt{\frac{8}{3}}\frac{1}{\sqrt{\varkappa}} = \zeta. \tag{14}$$

---

* Для определения средней концентрации молекул в зоне разряда надо знать среднюю температуру молекул газа. Простые способы определения и расчеты этой величины описаны в другом месте [1].

Величина ζ называется «фактором обхода», она показывает, во сколько раз действительный путь движения электронов больше пути его прямолинейного перемещения вдоль поля *.

Наконец, из равенств (8), (9), (5), (10), (14) находим связь общей скорости столкновений электронов с молекулами, приходящейся на единицу длины разрядной зоны, с силою тока разряда

$$z = \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\pi d^2}{\sqrt{\varkappa}} n \frac{i}{e}. \tag{15}$$

Учет различных уровней возбуждения

Молекулы в зоне разряда находятся на разных уровнях возбуждения. Эти уровни, независимо от принятой рациональной их номенклатуры, всегда можно пронумеровать в некотором условном порядке.

Будем обозначать индексом 0 нормальное состояние молекул, а индексами i, j, k — любое из возбужденных состояний. При этом, если одновременно рассматриваются несколько возбужденных состояний, будем принимать, что $i < j < k$. Тогда система обозначений:

$$\mathcal{A}_0, \ldots, \mathcal{A}_i, \ldots, \mathcal{A}_j, \ldots, \mathcal{A}_k, \tag{16}$$

изобразит все возможные состояния молекул, концентрации которых будут

$$n_0, \ldots, n_i, \ldots, n_j, \ldots, n_k, \tag{17}$$

причем

$$n_0 + \cdots + n_i + \cdots + n_j + \cdots + n_k \cdots = n. \tag{18}$$

Если надо обозначить какой-либо из всех уровней $0, i, j$, будем обозначать его индексом s. Если надо обозначить какой-либо из уровней $0, i < j$, будем обозначать его индексом f.

При принятой системе обозначений индекс $0j$ будет обозначать прямой переход с уровня 0 на один из уровней возбуждения j, индекс ij — ступенчатое довозбуждение с промежуточного уровня i до уровня j. Аналогично этому индексы kj, ji, $j0$ будут означать переходы: $k \to j$, $j \to i$, $j \to 0$ и т. д.

Суммирование по всем уровням возбуждения будем обозначать знаком $\sum\limits_j$. Суммирование по всем уровням возбуждения $i < j$ будем обозначать знаком $\sum\limits_i$. Суммирование по всем уровням $f < j$ (включая и нулевой уровень) будем обозначать знаком $\sum\limits_f$. Суммирование по всем уровням $k > j$ будем обозначать знаком $\sum\limits_k$.

Ионизированные состояния в общем случае целесообразно рассматривать в системе возбужденных уровней j, нумеруя различные состояния ионов в числе прочих возбужденных молекул. Но, если желательно особо выделить ионизированные состояния, то индексом $+$ будем обозначать все виды ионов, индексом $+ (0)$ — нормальные ионы, индексом $+ (j)$ — ионы, находящиеся на уровне возбуждения j. Процессы ионизации будут тогда обозначаться индексом $0+$ (ионизация нормальных молекул) или индексами $i+$, $j+$ (ионизация уже возбужденных молекул).

Отношение:

$$\frac{n_s}{n} = x_s \tag{19}$$

будет выражать долю молекул $\mathcal{A}_s$, находящихся на одном из уровней s, от общего числа молекул. Тогда, если z или Z — общие скорости столкновений электронов с молекулами, находящимися на любом уровне возбуждения, то общая скорость столкновений с молекулами, находящимися на энергетическом уровне s, будет

$$\left.\begin{aligned} z_s &= z x_s, \\ Z_s &= Z x_s. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

* У Энгеля и Штенбека ([6], стр. 189) имеются формулы, аналогичные (13) и (14). Однако вывод их сделан указанными авторами недостаточно строго (см. [1]).

Среди этих столкновений естественно выделяются две группы: столкновения электронов с нормальными молекулами, скорость которых будем обозначать z_0 или Z_0, и столкновения электронов с уже возбужденными молекулами, скорость которых будем обозначать через z_i или Z_i.

Скорость различных форм столкновений электронов с молекулами

Электроны, сталкиваясь с атомами, находящимися в нулевом состоянии, приведут к числу прямых возбуждений в единице объема, равному

$$dZ_{0j} = \frac{c_e}{\lambda_e} x_0 f_{0j} dn_e, \tag{21}$$

где f_{0j} означает «функцию возбуждения», определяемую как коэффициент, на который надо помножить газокинетическое сечение молекулы в нормальном состоянии, чтобы получить эффективное сечение, соответствующее переходу с уровня 0 на уровень j, c_e — скорость электронов, dn_e — число электронов, скорость которых лежит в пределе от c_e до $c_e + dc_e$.

Величина функции возбуждения f_{0j} является сложной функцией структуры атомов или молекул, с которыми сталкиваются электроны, и скорости электронов. Эту зависимость можно представить следующей эмпирической формулой, выражающей изменение f_{0j} от скорости электронов. В этой формуле особенности структуры частиц, с которыми сталкиваются электроны, скрыты в постоянных, которые обозначены через a'_{0j} и a''_{0j} *

$$f_{0j} = a'_{0j} (\mathcal{E} - \varepsilon_{0j})\, e^{-a''_{0j}\mathcal{E}}. \tag{22}$$

Здесь ε_{0j} — потенциал возбуждения при переходе с уровня 0 на уровень j, $\mathcal{E}$ — энергия электронов. При этом

$$\mathcal{E} = \frac{mc_e^2}{2}, \tag{23}$$

$$\varepsilon_{0j} = \frac{mc_e^{*2}}{2}, \tag{24}$$

где c_e^* — скорость электронов, лежащая на пороге возбуждения.

Рассмотрение вида функций возбуждения, получаемых из опыта, показывает, что эта функция имеет максимум. Это и принято во внимание соотношением (22).

Значение энергии электронов, соответствующее этому максимуму, полагаем равным

$$\mathcal{E}_{(m)} = \eta_{0j}\, \varepsilon_{0j}, \tag{25}$$

где η_{0j} — некоторый коэффициент, значение которого всегда может быть найдено из рассмотрения опытной кривой функции возбуждения.

Общее число эффективных столкновений, приводящих к переходу от уровня 0 на уровень j, определяется соотношением:

$$Z_{0j} = \int\limits_{c_e^*}^{\infty} dZ_{0j}. \tag{26}$$

* О связи формулы (22) с формулой В. А. Фабриканта см. [2].

Для вычисления этого интеграла надо знать вид закона распределения скоростей между электронами. Мы примем, что это распределение носит максвелловский характер, т. е. положим *

$$dn_e = n_e \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{c_e^2}{\alpha_e^3} e^{-\frac{c_e^2}{\alpha_e^2}} dc_e. \tag{27}$$

Совокупность приведенных уравнений (20)—(27) с учетом (6) дает следующие результаты

$$Z_{0j} = Zx_0 a_{0j} e^{-\frac{\varepsilon_{0j}}{kT_e}}, \tag{28}$$

где a_{0j} — предъэкспоненциальный множитель, имеющий вид:

$$a_{0j} = f_{0j\,(m)} e \left(\frac{1}{\eta_{0j}-1} + \frac{2\frac{kT_e}{\varepsilon_{0j}(\eta_{0j}-1)}}{1+\frac{kT_e}{\varepsilon_{0j}(\eta_{0j}-1)}} \right) \left(\frac{1}{1+\frac{kT_e}{\varepsilon_{0j}(\eta_{0j}-1)}} \right)^2, \tag{29}$$

где e — основание натуральных логарифмов, $f_{0j\,(m)}$ — значение функции возбуждения в максимуме возбуждения.

Когда

$$\varepsilon_{0j}(\eta_{0j}-1) \gg kT_e, \tag{30}$$

т. е. для случая возбуждения достаточно высоких энергетических уровней, выражение (29) принимает вид:

$$a_{0j} = f_{0j\,(m)} \frac{e}{\eta_{0j}-1}. \tag{31}$$

Для случая очень высокой электронной температуры

$$(\eta_{0j}-1)\,\varepsilon_{0j} \ll kT_e, \tag{32}$$

$$a_{0j} \to 0. \tag{33}$$

В разрядах, которые наиболее эффективны в смысле химического реагирования, электронная температура хотя и значительно превышает температуру молекулярную, все же не достигает значений, которые соответствовали бы соотношению (32). Поэтому при анализе химических процессов в разряде для величины a_{0j} вполне можно пользоваться простым равенством (31).

В силу существования соотношения (8) число эффективных столкновений, приходящееся на единицу длины разрядной зоны z_{0j}, будет связано с общим числом столкновений на единицу длины разрядной зоны z так же, как связаны соответствующие объемные величины Z_{0j} и Z, т. е., аналогично уравнению (28), получим

$$z_{0j} = zx_0 a_{0j} e^{-\frac{\varepsilon_{0j}}{kT_e}}. \tag{34}$$

* Как показано в книге Д. А. Рожанского ([5], стр. 197), введение максвелловской функции распределения равносильно допущению, согласно которому эффективное сечение молекул, с которыми сталкивается электрон, обратно пропорционально скорости электронов. Это приблизительно и соответствует опытным данным ([5], стр. 36). Поэтому, используя соотношение (27), при расчете возбуждающих столкновений по формулам (21) и (26), мы тем самым уже учитываем, что не только отдельные возбуждения, но и все столкновения имеют не газокинетическое эффективное сечение.

Очевидно, что для случая ступенчатых возбуждений будут справедливы все те же формулы, в которых только вместо индекса 0 будет стоять индекс i, например для скорости столкновений, приходящихся на 1 см длины разрядной зоны, будем иметь

$$z_{ij} = zx_i a_{ij} e^{-\frac{\varepsilon_{ij}}{kT_e}}, \tag{35}$$

причем

$$a_{ij} = f_{ij(m)} \frac{e}{\eta_{ij} - 1}. \tag{36}$$

Желая рассматривать как одно целое совокупность процессов, обуславливающих появление уровня в результате возбуждающих ударов электронов, мы можем представить эти процессы в таком виде:

$$z_{0j}^* = z_{0j} + \sum_i z_{ij} = \sum_f z_{fj} = z_{0j}\sigma_{0j} = zx_0 a_{0j}^* e^{-\frac{\varepsilon_{0j}}{kT_e}}, \tag{37}$$

где

$$a_{0j}^* = a_{0j}\sigma_{0j}, \tag{38}$$

$$\sigma_{0j} = 1 + \sum_i \frac{x_i}{x_0} \frac{a_{ij}}{a_{0j}} e^{\frac{\varepsilon_{0j} - \varepsilon_{ij}}{kT_e}}. \tag{39}$$

Обратимся теперь к упругим столкновениям. Рассмотрение формул (34) и (35) показывает, что скорости z_{0j} и z_{ij} при достаточно больших значениях ε_{0j} и ε_{ij} малы по сравнению с общей скоростью столкновений электронов с молекулами z. Поэтому можно считать, что скорость упругих столкновений z_u достаточно близка к общей скорости столкновения z, т. е. $z_u \sim z$.

Ранее [3] мы считали, что эффективное сечение молекул при упругих столкновениях с электронами является газкинетическим сечением. Теперь мы уточним расчет, для чего помножим число газокинетических упругих столкновений на некоторые коэффициенты, которые учитывали бы возможную зависимость эффективного сечения нормальных или возбужденных молекул при упругих столкновениях с электронами от средней скорости электронов или электронной температуры.

Через $a_{u,0}$ будем обозначать коэффициент для упругих столкновений с нормальными молекулами, а через $a_{u,j}$ — коэффициент для упругих столкновений с возбужденными молекулами. Тогда скорости упругих столкновений с нормальными и возбужденными молекулами будут

$$z_{u,0} \approx zx_0 a_{u,0}, \tag{40}$$

$$z_{u,j} \approx zx_j a_{u,j}. \tag{41}$$

Наконец, следует иметь в виду, что столкновения электронов с возбужденными молекулами могут носить характер «ударов второго рода», при которых энергия возбуждения молекул будет передаваться обратно электронам. Скорость таких столкновений может быть представлена так:

$$z_{jf} = zx_j a_{jf}, \tag{42}$$

где a_{jf} будет опять означать средний поправочный коэффициент для молекул, находящихся на уровне возбуждения j, к среднему газокинетическому сечению нормальных молекул, находящихся в нормальном состоянии.

Средняя энергия электронного удара и падающий характер вольтамперной характеристики разряда

В ранее опубликованной работе [3] было показано, каким образом может быть вычислена энергия $\bar{\varepsilon}$, в среднем передаваемая электроном при каждом «прямом» столкновении с молекулами однородного газа.

Дадим здесь обобщение ранее полученному значению для величины $\bar{\varepsilon}$. Используя данные выше определения величин ε_{0j} и ε_{ij}, обозначим далее через $\varepsilon_{u,0}$ и $\varepsilon_{u,j}$ — энергии, передаваемые электронами при упругих столкновениях с нормальными и возбужденными молекулами, и через ε_{jf} — энергию, которая может быть возвращена электронам при их столкновениях «второго рода» с возбужденными молекулами, причем последние будут переходить с уровня j на нижележащий уровень f. Тогда, следуя прежнему пути рассуждения [3], баланс энергии при столкновениях представим в таком виде*:

$$z\bar{\varepsilon} = z_{u,0}\varepsilon_{u,0} + \sum_j z_{u,j}\varepsilon_{u,j} + \sum_j z_{0j}\varepsilon_{0j} + \\ + \sum_j \sum_i z_{ij}\varepsilon_{ij} - \sum_j \sum_f z_{jf}\varepsilon_{jf}. \qquad (43)$$

Принимая во внимание (34), (35), (40), (41), (42), из (43) получим

$$\bar{\varepsilon} \approx x_0\varepsilon_{u,0}a_{u,0} + \sum_j x_j\varepsilon_{u,j}a_{u,j} + \sum_j x_0\varepsilon_{0j}a_{0j}e^{-\frac{\varepsilon_{0j}}{kT_e}} + \\ + \sum_j \sum_i x_i\varepsilon_{ij}a_{ij}e^{-\frac{\varepsilon_{ij}}{kT_e}} - \sum_j \sum_f x_j\varepsilon_{jf}a_{jf}. \qquad (44)$$

При этом, согласно (18) и (19),

$$x_0 + \sum_j x_j = 1. \qquad (45)$$

При малых силах тока $x_i \to 0$, $x_j \to 0$, $x_0 \to 1$. Это приводит равенство (44) к выражению, которое было получено в ранее опубликованной работе [3] (если положить $\varepsilon_{u,0}a_{u,0} = \varepsilon_u$).

С ростом силы тока величина x_0 уменьшается, и роль членов, содержащих x_i, x_j, растет. В итоге может оказаться, что величина $\bar{\varepsilon}$, определяясь равенством (44), с ростом силы тока будет падать.

Исследуя градиент потенциала и температуру разряда при разных силах тока при малых давлениях, Гюнтершульце [7] пришел к выводу, что падение градиента потенциала с ростом силы тока разряда обуславливается исключительно падением плотности газа в силу явления разогрева.

Такое падение плотности безусловно должно являться одной из причин, обуславливающих падающий характер вольтамперной характеристики разряда. Однако нельзя утверждать, что во всех случаях разогрев является единственной причиной падения градиента потенциала разряда при росте силы тока разряда.

---

* В произведении $z\bar{\varepsilon}$ скорость столкновений рассчитывается в предположении газокинетического сечения, но все необходимые поправки на эффективные сечения включаются в величину средней энергии ε, что ясно видно из равенства (44).

Весьма просто этот вопрос можно решить следующим образом.

Заметим, что средний свободный пробег λ_e может быть представлен так:

$$\lambda_e = \frac{\lambda_{e(1)}}{p'}, \tag{46}$$

где $\lambda_{e(1)}$ — средний свободный пробег для давления 1 мм рт. ст., p' — давление, соответствующее плотности газа в зоне разряда, которое легко найти, если известна средняя температура молекул газа в зоне разряда $\overline{T}$ и давление p, измеряемое манометром, присоединенным к разрядной трубке [1].

Из (12), (13) и (46) получаем

$$\frac{E}{p'} = \frac{1}{\lambda_{e(1)}} \sqrt{\frac{8}{3}\bar{\varepsilon}\xi}. \tag{47}$$

Отношение $\frac{E}{p'}$ уже учитывает возможное изменение плотности газа при разогреве. Поэтому, если с изменением силы тока это отношение остается неизменным, мы можем заключить, что произведение $\bar{\varepsilon}\xi$ не меняется. Изменение же величины $\frac{E}{p'}$ с ростом силы тока свидетельствует об изменении величин $\bar{\varepsilon}$ и ξ. Поэтому изучение влияния силы тока на величину $\frac{E}{p'}$ дает важный критерий для суждения о возможных изменениях произведения величин $\bar{\varepsilon}$ и ξ.

Таким образом, мы видим, что процессы возбуждения и довозбуждения молекул, а также удары второго рода между молекулами и электронами могут сказываться на важнейшем физическом параметре электрического разряда — его градиенте потенциала. Эти же процессы влияют и на скорость реакций в разряде.

Обратим внимание, наконец, на следующее интересное соотношение, объясняющее физический смысл градиента потенциала в разряде.

Сопоставляя равенства (12), (14), (13), получаем

$$eE\lambda_e = \bar{\varepsilon}\zeta. \tag{48}$$

Стоящее здесь слева выражение означает работу, затрачиваемую электроном при его продвижении на дистанцию одного среднего пробега λ_e вдоль поля разряда. Стоящее же справа выражение показывает, что эта работа компенсирует энергию, теряемую электроном на указанном участке пути, ибо при продвижении вдоль поля на расстояние λ_e электрон в действительности проходит путь, равный $\zeta\lambda_e$, соответственно сталкиваясь с молекулами не один, а ζ раз и теряя на каждом ударе в среднем энергию $\bar{\varepsilon}$. Таким образом, в зоне разряда устанавливается такой градиент потенциала, который обеспечивает возможность электрону продвигаться вдоль поля разряда.

Учет амбиполярной диффузии при наличии ступенчатых процессов возбуждения

В ранее опубликованной работе [3] была показана связь уравнения энергетического баланса разряда и уравнения для градиента потенциала, выведенного Шоттки для положительного столба разряда на основании рассмотрения процессов амбиполярной диффузии [8].

Процесс амбиполярной диффузии должен быть безусловно отнесен к числу основных процессов, определяющих энергетику электрического разряда, так как амбиполярная диффузия электронов и ионов к стенкам разрядной трубки является основным путем исчезновения заряженных частиц из зоны разряда, если давление газа таково, что процессы рекомбинации ионов и электронов в объеме могут еще не приниматься во внимание.

Здесь мы можем воспользоваться ранее полученными результатами, сделав следующие замечания. Рассматривая процесс ионизации как частный случай возбуждения молекул, т. е. применяя для него уравнение (37), обозначим общую скорость ионизующих столкновений, приходящихся на единицу длины разрядной зоны, через

$$z_{+} = z_{0+} + \sum_i z_{i+} = z^{*}_{0+} = z_0 a^{*}_{0+} e^{-\frac{\varepsilon_{0+}}{kT_e}}. \tag{49}$$

Тогда число ионизаций, приходившихся на один электрон в одну секунду, будет равно

$$z_{+(1)} = \frac{z_{+}}{\pi\rho^2 n_e}. \tag{50}$$

В теории Шоттки важную роль играет величина «реального потенциала ионизации», которая показывает суммарную энергию, расходуемую на каждый получающийся в разряде ион. Приняв во внимание (7), (49), (20), получим для этой величины выражение:

$$\bar{\varepsilon}_{+} = \frac{W}{z_{+}} = \frac{\bar{\varepsilon}}{x_0 a^{*}_{0+} e^{-\frac{\varepsilon_{0+}}{kT_e}}}. \tag{51}$$

Согласно Шоттки:

$$z_{+(1)} = \left(\frac{2{,}405}{\rho}\right)^2 \mathscr{D}_a, \tag{52}$$

где $\mathscr{D}_a$ — коэффициент амбиполярной диффузии, ρ — радиус разрядной зоны. При этом:

$$\mathscr{D}_a = \frac{8}{9}\xi\beta^{+} = \mathscr{D}_e\frac{\beta^{+}}{\beta^{-}} = \frac{\lambda_e w_e}{3}\frac{\beta^{+}}{\beta^{-}}, \tag{53}$$

где β^{+}, β^{-} — подвижность ионов и электронов, $\mathscr{D}_e$ — коэффициент диффузии электронов. Сопоставляя (7), (5), (4), (50), (52), (53) и выражая величину $\bar{\varepsilon}_{+}$ в электроновольтах, получим

$$E = \frac{2{,}405}{\rho}\sqrt{\frac{8}{9}\frac{\beta^{+}}{\beta^{-}}\xi\bar{\varepsilon}_{+}}. \tag{54}$$

Это уравнение отличается от ранее выведенного уравнения [3] обобщенным смыслом величины $\bar{\varepsilon}_{+}$, данного уравнением (51), и множителем 8/9, который вводится в том случае, когда не делается никаких приближенных упрощений, к которым мы прибегали раньше.

Обратим внимание на то, что и уравнение (13) и уравнение (54) служат для определения величины градиента потенциала. Но в уравнение (13)

входит свободный пробег электронов λ_e, а в уравнение (54) — радиус разрядной зоны ρ.

Но оба уравнения — и (13) и (54) — выведены на основе уравнения для энергетического баланса разряда (7), поэтому они не могут противоречить друг другу. Это позволяет получить уравнение для электронной температуры, не содержащее уже в своем составе градиента потенциала и устанавливающее связь между электронной температурой, радиусом разрядной зоны и средним свободным пробегом электронов.

Сопоставляя (13) и (54) и принимая во внимание (51) и (12), получим

$$x_0 a^*_{0+} e^{-\frac{\varepsilon_{0+}}{kT_e}} = 1{,}926 \left(\frac{\lambda_e}{\rho}\right)^2 \frac{\beta^+}{\beta^-}. \qquad (55)$$

При помощи этого уравнения можно вычислить электронную температуру, измеряя радиус разрядной зоны ρ. С ростом силы тока при свободном горении разряда в широком сосуде радиус разрядной зоны растет. Одновременно с этим растет температура молекул газа, чему соответствует рост свободного пробега λ_e. Поэтому с ростом силы тока правая часть уравнения (56) может меняться не слишком сильно. Но с ростом силы тока число ступенчатых процессов сильно растет, чему соответствует рост x_0 a^*_{0+}. Отсюда следует, что с ростом силы тока в указанных условиях электронная температура T_e должна падать. В результате оказывается, что с ростом силы тока молекулярная температура растет, а электронная падает, разница же между ними уменьшается, стремясь в пределе к нулю.

Но если ограничить рост радиуса разрядной зоны, осуществляя разряд в узких трубках, например типа трубок Габера [9], увеличение силы тока не будет уже обязательно приводить к резкому падению электронной температуры. Этим, весьма вероятно, можно отчасти объяснить изменение скорости реакций в разряде с изменением радиуса разрядной зоны, на которое мы указывали ранее [10].

Концентрация электронов в зоне электрического разряда

Приведенные выше уравнения, определяющие электронную температуру разряда, определяют одновременно и концентрацию электронов. В самом деле, например, на основании уравнений (5), (50), (49) и (8) мы можем написать

$$n_e = \frac{i}{\pi\rho^2 v_e e} = \frac{z_+}{z_{+(1)}\pi\rho^2} = \frac{Z_0 a^*_{0+} e^{-\frac{\varepsilon_{0+}}{kT_e}}}{z_{+(1)}}. \qquad (56)$$

Здесь величина $Z_0 a^*_{0+} e^{-\frac{\varepsilon_{0+}}{kT_e}}$ выражает общую скорость ионизаций в единице объема газовой зоны, величина же $z_{+(1)}$ означает число ионизаций, которые приходятся за тот же промежуток времени на один электрон. Но, если состояние электрического разряда стационарно, каждая новая ионизация должна сопровождаться исчезновением из зоны разряда одной электронной пары. Это значит, что величина $z_{+(1)}$ отвечает некоторое время продолжительности жизни электронно-ионной пары в зоне разряда, которое мы обозначим через $\tau_{\pm}$. Легко также видеть, что величина $\frac{1}{\tau_{\pm}}$ будет иметь смысл кинетической константы, определяющей скорость исчезновения электронно-ионных пар из зоны разряда. Потому величину $\frac{1}{\tau_{\pm}}$ мы можем обозначить через $D_{\pm}$, назвав ее «кинетической константой диффузии электронно-ионной пары из зоны разряда». Другими словами, положим

$$z_{+(1)} = \frac{1}{\tau_{\pm}} = D_{\pm} = \left(\frac{2{,}405}{\rho}\right)^2 \mathscr{D}_a, \qquad (57)$$

т. е. величина $D_{\pm}$ пропорциональна физическому коэффициенту диффузии $\mathscr{D}_a$, но обратно пропорциональна ρ^2. Величина $D_{\pm} n_e$ выражает скорость исчезновения электронно-ионных пар из единицы объема зоны разряда, которая равна скорости их появления в том же объеме, т. е., согласно (56) и (57) и (20),

$$Z x_0 \overset{*}{a}_{0+} e^{-\frac{\varepsilon_{0+}}{kT_e}} = D_{\pm} n_e . \tag{58}$$

Воспользовавшись соотношениями (57), (53), (37) и (9), получим из (58) опять равенство (55), найденное ранее с учетом других уравнений. Это показывает, что все приводимые выше уравнения находятся между собою в непротиворечивом соответствии.

Концентрация возбужденных молекул в зоне электрического разряда

Для определения концентрации возбужденных частиц в зоне разряда, находящегося в стационарном режиме, необходимо составить уравнение, которое подводило бы баланс скоростям процессов, ведущих к появлению и исчезновению возбужденных частиц.

Аналогичная задача решалась при рассмотрении процессов фотовозбуждения Эйнштейном при его выводе закона излучения черного тела Планка [10], а также рядом других авторов [11], рассматривавшими условия статистического равновесия в газовых туманностях и в других астрономических термодинамически неравновесных системах.

При развитии теории энергетического катализа при реакциях в разряде Н. И. Кобозевым, С. С. Васильевым и Е. Н. Ереминым [12] было выведено уравнение для концентрации возбужденных молекул в зоне стационарного электрического разряда, которое в общем виде учитывало как процессы прямого, так и ступенчатого возбуждения молекул электронными ударами, а также процессы исчезновения возбужденных частиц путем их диффузии из зоны разряда, путем процессов излучения и путем потери энергии возбуждения ударами второго рода. Однако в то время нельзя было еще дать выражений, которые раскрывали бы в явной форме физическое содержание констант, определяющих скорости элементарных процессов возбуждения молекул электронными толчками.

Теперь мы можем уже подойти вплотную к нахождению количественной зависимости концентрации возбужденных частиц от условий, определяющих осуществление данного типа разряда. В самом деле, скорости столкновений молекул с электронами, в результате которых молекулы могут изменять свои энергетические состояния, теперь определяются формулами (28), (35), (42) с учетом формул (8), (9), (10) и (15). Далее, будем обозначать через $A_{jf}\, n_j$ или через $A_{kj}\, n_k$ скорости спонтанного излучения молекул, находящихся на уровне j или на уровне k, с переходом на уровень f или j. При этом величины A_{jf}, A_{kj} будут означать «коэффициенты Эйнштейна для спонтанного излучения»*. Эти коэффициенты могут быть названы «кинетическими константами спонтанного излучения возбужденных молекул».

Аналогично этому, скорость ударов второго рода между возбужденными и всеми прочими молекулами будем изображать через $C_{jf} n_j$ или $C_{kj}\, n_k$. Коэффициенты C_{jf} и C_{kj} будем называть «кинетическими константами молекулярных ударов второго рода». Эти коэффициенты будут

---

* Скорость исчезновения возбужденных молекул посредством «индуцированного» излучения может играть роль лишь при достаточно больших плотностях излучения. Это может соответствовать условию перехода к термической дуге, когда распределение энергии начинает соответствовать термодинамическому равновесию. Интересуясь не термодинамическим, а стационарным равновесием, мы можем индуцированное излучение не принимать во внимание.

зависеть от плотности газа и характера тех молекул, с которыми сталкиваются возбужденные молекулы. Скорость исчезновения возбужденных молекул из зоны разряда посредством процессов диффузии изобразим посредством произведения $D_j n_j$, где D_j будет означать «кинетическую константу диффузии возбужденных молекул»*, по своему физическому смыслу вполне аналогичную «кинетической константе амбиполярной диффузии» $D_{\pm}$, представленной равенством (58).

Скорость возможного исчезновения возбужденных молекул, находящихся на уровне j, посредством их непосредственного химического реагирования представим произведением $R_j n_j$, где R_j будет означать «кинетическую константу химического реагирования возбужденных молекул».

Баланс всех перечисленных процессов представится в таком виде:

$$\frac{Z}{n}\sum_{f} a_{fj}\, e^{-\frac{\varepsilon_{fj}}{kT_e}} n_f + \left(\sum_{k} A_{kj} + \sum_{k} C_{kj} + \frac{Z}{n}\sum_{k} a_{kj}\right) n_k =$$

$$= \left(\frac{Z}{n}\sum_{k} a_{jk}\, e^{-\frac{\varepsilon_{jk}}{kT_e}} + \sum_{f} A_{jf} + \sum_{f} C_{jf} + \frac{Z}{n}\sum_{f} a_{jf} + D_j + R_j\right) n_j. \qquad (60)$$

Левая часть этого равенства показывает, что появление молекул, находящихся на уровне возбуждения j, происходит в результате столкновения электронов с молекулами, находящимися на нижележащих уровнях f, а также — в результате потери энергии молекулами, находящимися на вышележащих уровнях k при спонтанном излучении и в результате ударов второго рода при молкулярных столкновениях и при столкновениях с электронами.

Правая часть равенства (60) показывает, что молекулы, находящиеся на энергетическом уровне j, исчезают из зоны разряда в результате их довозбуждения до вышележащих уровней k в результате спонтанного излучения, в результате молекулярных ударов второго рода и при ударах второго рода с электронами, а также в результате диффузии к стенкам, и, наконец, возможного химического реагирования**.

Составляя для каждого вида молекул, находящихся на разных уровнях возбуждения, подобное уравнение и присоединяя сюда уравнение (18), определяющее баланс концентраций всех видов энергетического состояния молекул, получаем систему уравнений, позволяющую принципиаль-

* В другой работе [13], при рассмотрении скорости исчезновения активных молекул из зоны цепных реакций, было показано, что кинетическая константа диффузии активных частиц может быть представлена выражением:

$$D_j = \frac{K}{\rho^2}\mathscr{D}_j, \qquad (59)$$

где $\mathscr{D}_j$ — физический коэффициент диффузии, K — коэффициент, зависящий от формы реакционного сосуда, ρ — расстояние от центра реакционной зоны до стенки. Сравнение (58) и (59) показывает, что константа D_{+} является частным видом константы D_{ξ}.

** Когда плотность характеристического излучения разряда достигает значительной величины, оказывается возможным возбуждение молекул за счет обратного поглощения этого излучения, сопровождаемого резонансным возбуждением молекул.

В схеме расчета, предусматриваемой уравнением (60), такому обратному поглощению излучения отвечало бы уменьшение коэффициентов A_{kj}, A_{jf}, которые в этом случае оказывались бы функциями концентрации молекул, способных поглощать излучение.

Но плотность характеристического излучения может достигать достаточной величины лишь тогда, когда вероятность тушения возбужденных молекул ударами второго рода мала по сравнению с вероятностью спонтанного излучения, что имеет место при достаточно малых давлениях газа. В условиях же, соответствующих активации реакций в разряде, как раз тушение возбужденных молекул ударами второго рода должно играть существенную роль. Поэтому для простоты при написании уравнения (60) обратное резонансное поглощение излученной энергии не принято во внимание.

но решить до конца вопрос о концентрациях молекул, находящихся на любых уровнях возбуждения.

В том случае когда можно считать константы C_{kj}, C_{jf}, R_j независимыми от концентрации возбужденных молекул, система (60) будет системой линейной. Легко убедиться, что уравнение (58), определяющее концентрацию электронов или ионов в разряде, является частным видом уравнения (60).

Знание концентрации возбужденных молекул разных форм возбуждения позволяет решить вопрос о вычислении энергии ε, передаваемой в среднем при каждом электронном ударе и определяемой равенством (45). Согласно (47), это приводит к теоретическому расчету градиента потенциала разряда, причем электронная температура разряда определяется уравнением (55). Знание концентрации возбужденных молекул позволяет также вычислить интенсивность излучения соответствующих частот в характеристическом спектре разряда. Наконец, согласно теории энергетического катализа при реакциях в разряде, скорость появления химически активных молекул в разряде также определяется концентрацией возбужденных молекул [12].

Таким образом, мы видим, что в результате приведенных выше рассуждений мы приходим к принципиальной возможности установить количественную связь между скоростью химических процессов в разряде и физическими свойствами разряда.

Выводы

1. Дана система соотношений, связывающая между собою различные «основные» элементарные процессы, имеющие место в положительном столбе электрического разряда, и показана связь этих процессов с основными физическими параметрами разряда — силою тока, градиентом потенциала и мощностью разряда.

2. Особое внимание в настоящей работе уделено обобщению уравнений на случай ступенчатых процессов, значение которых выступает с особой силой при больших силах тока.

3. Показано, что в итоге проведенного исследования можно составить систему уравнений, позволяющую решать вопрос о концентрации возбужденных молекул в зоне разряда. Тем самым принципиально оказывается возможным количественно связать скорость химических процессов в разряде с элементарными процессами, имеющими место в разряде, и физическими параметрами разряда.

Московский технологический институт
легкой промышленности
им. Л. М. Кагановича

Поступила
25.IX.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Васильев, Вестн. МГУ, № 12, 63, 1947.
2. С. С. Васильев, Вестн. МГУ, № 5, 53, 1950.
3. С. С. Васильев, Журн. физ. химии, 24, 1107, 1950.
4. С. С. Васильев и Е. Н. Еремин, Учен. зап. МГУ, вып. 86, кн. 2, 65, 1946.
5. Д. А. Рожанский, Физика газового разряда, ОНТИ, 1937, стр. 167.
6. А. Энгель и М. Штенбек, Физика и техника электрического разряда в газах, т. 1, ОНТИ НКТП СССР, 1935.
7. A. Günterschulze, Zs. f. Phys., 47, 718, 1937.
8. V. Schottky, Phys. Zs., 25, 635, 1924.
9. С. С. Васильев, Вестн. МГУ, № 8, 88, 1951.
10. Э. В. Шпольский, Атомная физика, т. 1, ГИТТЛ, 1949, стр. 291.
11. «Физические процессы в газовых туманностях». Сб. работ под редакцией акад. В. Г. Фесенкова, ГИИЛ, 1948.
12. Н. И. Кобозев, С. С. Васильев и Е. Н. Еремин, Журн. физ. химии, 10, 554, 1937.
13. С. С. Васильев, Журн. физ. химии, 26, 1028, 1952.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

IX. ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДОЙ СИСТЕМЫ Pd—H КАК ГИДРИРУЮЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

А. А. Алчуджан

Как уже было показано [1, 2], при гидрировании бензола на губчатом палладии с изменением температуры скорости реакции меняются не «плавно», а со «скачком» в определенной области температур. Кроме того, при постоянном режиме (температуры, скорости подачи и соотношения водорода к бензолу) наблюдается своеобразное изменение скорости гидрирования в ходе процесса. При дальнейшем изучении гидрирования бензола на Pd — H было наблюдено, что после длительного хранения губчатого палладия в атмосфере водорода при комнатной температуре катализатор почти полностью теряет активность в отношении гидрирования бензола. Однако с самого начала гидрирования скорость его от близкой к нулю постепенно увеличивается, достигая значительных размеров. Ниже приводятся соответствующие данные.

Опыт 8. Катализатор — 1 г губчатого палладия, бывший длительное время в работе. Результаты этого опыта приведены на рис. 1.

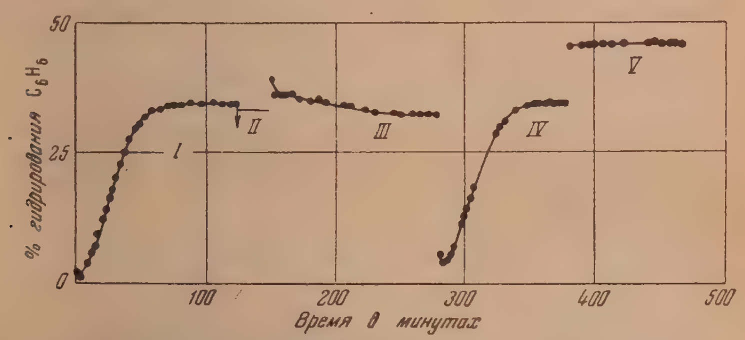


Рис. 1. Действие длительной обработки катализатора Pd — H водородом и воздухом при комнатной температуре на активность катализатора в отношении гидрирования бензола. Условия гидрирования: $t = 200°$ C, $p_{C_6H_6} = 0{,}20$ атм, $v_{H_2} = 1{,}00$ л / час

Перед тем как получить кривую *I* рис. 1, при этом же режиме активность катализатора выражалась 22,7% гидрирования. При таком состоянии катализатора реактор был продут чистым водородом для удаления бензола и циклогексана, и катализатор сохранен в атмосфере водорода при комнатной температуре в течение 86 час. После этого реактор был помещен в печь и при достижении 200°C проводилось гидрирование (рис. 1). Как видно из кривой *I*, вначале катализатор почти не проявлял активности (проценты гидрирования близки к нулю), но затем активность постепенно росла и примерно через час достигала максимума и длительное время сохранялась на этом уровне (при 200° C). Почти полную потерю активности

системы Pd — H надо было приписать длительному воздействию водорода; в этих условиях данная система должна полностью перейти в β-фазу. Тем не менее решено было выяснить, не является ли это следствием, может быть, незаметного попадания в реактор воздуха. При этом неизбежно образуется вода, которая может и дезактивировать катализатор. Такое изучение имело и самостоятельный интерес. С этой целью после получения кривой *I* в припаянную к реактору трубку с краном ввели воду, пары которой уносились струей водорода и бензола. Измеряя уровень воды в трубке, можно было изменять количество подаваемого в реактор пара воды. Результаты соответствующего опыта представлены на рис. 2.

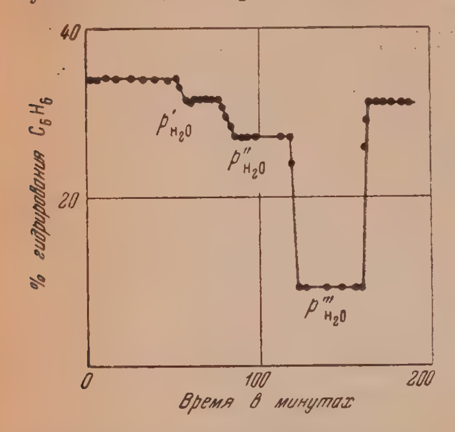


Рис. 2. Характер действия паров воды на активность палладиевого катализатора во время гидрирования бензола $p'_{H_2O} < p''_{H_2O} < p'''_{H_2O}$; $p'''_{H_2O} \approx 8-10$ мм рт. ст.

Как видно из рис. 2, при введении в реактор паров воды скорость гидрирования снижается и быстро устанавливается на новом постоянном уровне. По мере увеличения упругости пара воды скорость гидрирования становится все меньше и меньше. После прекращения подачи паров воды в реактор скорость гидрирования сразу почти достигает первоначального уровня. Пары воды обратимо отравляют Pd — H, причем это «обращение» происходит практически сразу.

После изучения влияния паров воды на активность Pd — H катализатор в течение 30 мин. обрабатывался водородом в струе при 200°C и 3 ч. 30 м. при комнатной температуре (18—20°C). Затем была получена кривая *III* (рис. 1) (прямая *II* на рис. 1 соответствует процентам гидрирования после изучения действия воды на катализатор). Из этой кривой видно, что после не очень продолжительной обработки Pd — H водородом при комнатной температуре активность катализатора не подавляется. При этом наблюдается, что вначале проценты гидрирования выше, чем были до обработки катализатора водородом, затем они постепенно снижаются до первоначального уровня (кривая *II*).

После получения кривой *IV* рис. 1 при 200° C через реактор в течение 15 мин. был пропущен водород для удаления паров бензола и циклогексана. Затем при комнатной температуре была пропущена струя водорода в течение 4 ч. 30 м., вслед за которым Pd — H был обработан воздухом в струе в течение 15 мин. После такой обработки катализатора воздухом температура была быстро повышена до 200°C, и начато гидрирование бензола в прежних условиях. В результате этого была получена прямая *V* рис. 1. Таким образом, после обработки Pd — H воздухом при комнатной температуре активность катализатора оказалась повышенной, а скорости гидрирования с самого начала и длительное время сохранялись на постоянном уровне. Обсуждение результатов этого опыта будет сделано несколько позже.

Опыт 9. Катализатор — палладиевая губка 1 г. Падение активности Pd — H при длительном хранении в атмосфере водорода при комнатной температуре наблюдалось многократно. Своеобразная картина наблюдалась, когда гидрирование велось при 224°C после длительного хранения Pd — H в атмосфере водорода при комнатной температуре. Относящиеся сюда данные приведены на рис. 3.

Активность катализатора до получения кривой *I* рис. 3 выражалась 16% гидрирования при режиме получения кривой *I*. В таком состоянии

катализатор был оставлен в атмосфере водорода при комнатной температуре в течение 36 час. После этого реактор был погружен в печь при температуре 224°C, и немедленно было начато гидрирование. Как видно из кривой *I* рис. 3, начальный процент гидрирования был равен 6, т. е. меньше, чем до 36-часовой обработки Pd — H водородом при комнатной температуре. Однако скорость гидрирования увеличивалась, достигала некоторого максимума, после чего медленно снижалась. Опыт был прерван, прежде чем были достигнуты постоянные проценты гидрирования.

В другом случае опыт был прекращен при постоянных процентах гидрирования, равных ~16. После этого катализатор при 224°C в течение

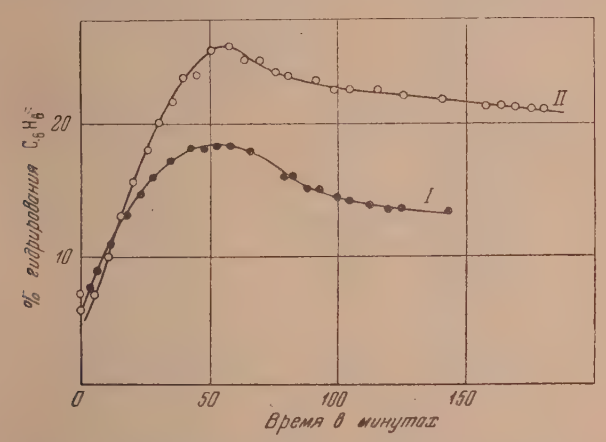


Рис. 3. Характер изменения активности Pd — H при 224° C, предварительно обработанного водородом при комнатной температуре. Условия гидрирования: $t = 224°$ C, $p_{C_6H_6} = 0{,}20$ атм, $v_{H_2} = 1{,}00$ л/час

20 мин. был обработан воздухом в струе и 10 мин. водородом в струе и далее оставлен в атмосфере водорода при комнатной температуре в течение 36,5 час. Вслед за этим в результате гидрирования при 224°C была получена кривая *II* рис. 3. Как видно, кривая *II* в основном повторяет кривую *I*. Любопытно, что начальный процент гидрирования вместо 16 оказался, как и в предыдущем случае, равным 6. В дальнейшем скорость гидрирования увеличилась, достигла максимума, затем снизилась и через примерно 100 мин. достигла постоянного значения.

После длительного хранения катализатора в атмосфере водорода при комнатной температуре изменение скорости гидрирования с течением времени при 200 и 224°C, как это видно из кривых *I* и *IV* (рис. 1) и *I* и *II* (рис. 3), происходит различно. В то время как при 224°C скорость гидрирования после достижения максимума вновь снижается, при 200°C этого не наблюдается.

Необходимо указать, что сложное изменение скорости гидрирования во времени при 224°C наблюдалось и при иной предварительной обработке палладия водородом (см. рис. 9, кривая *I* предыдущего сообщения [2]).

До сих пор «аномальные» изменения каталитической активности системы Pd — H мы приписывали изменениям, происходившим в этой системе. Не указывалось, в каком состоянии система Pd — H более активна и в каком менее активна. Данные рис. 1 указывают на то, что менее активной должна являться система, содержащая значительное количество β-фаза Pd — H. Видимо, при почти полном превращении системы в β-фаза Pd — H, каталитическая активность почти целиком теряется. Действительно, начальные участки кривых *I* и *IV* рис. 1 можно объяснить только тем, что при длительном хранении Pd — H в атмосфере водорода при комнатной

температуре система целиком превратилась в β-фаза Pd — H, которая не обладает каталитической активностью. С момента гидрирования на такой системе при повышенной температуре (200°С), β-фаза Pd — H постепенно превращается в α-фаза-Pd — H как за счет повышения температуры и понижения давления водорода над палладием*, так и расходования водорода на гидрирование из Pd — H, и ничтожная вначале активность постепенно растет, достигая некоторого постоянного уровня. Таким же образом можно объяснить начальные участки кривых *I* и *II* рис. 3. Труднее однозначно объяснить снижение скорости гидрирования при 224°С после достижения максимума. Нами был описан опыт по обработке катализатора воздухом при комнатной температуре с последующим проведением гидрирования над ним (кривая *V*, рис. 1). Тот факт, что после обработки воздухом активность катализатора оказалась возросшей, и скорость гидрирования с самого начала и длительное время сохранялась на постоянном уровне, по-нашему, объясняется тем, что при обработке Pd — H воздухом β-фаза Pd — H полностью или частично разрушается. При большой активности «активированного» таким образом катализатора водород, попадающий из газовой фазы, в основном расходуется на гидрирование и не может заметно растворяться в палладии. В этих условиях длительное время β-фаза Pd — H не образуется, вследствие чего скорость гидрирования сохраняется на постоянном уровне.

Разрушение β-фазы Pd — H можно было бы рассмотреть как следствие сжигания водорода, содержащегося в системе Pd — H. Такое сжигание при обработке Pd — H воздухом имеет место, однако существенно здесь простое снижение давления водорода над Pd — H при пропускании струи воздуха над ней. Достаточно пропускать над катализатором струю любого инертного газа (например, азота), чтобы гидрид Pd — H был разрушен. Подобный процесс нами осуществлен. Таким образом, активирующее действие воздуха заключается не в образовании перекиси палладия (или платины), вступающих в нестойкое промежуточное соединение с водородом, которое и является якобы гидрирующим агентом [5], а в разрушении неактивного гидрида металла.

Повышение каталитической активности палладия при обработке воздухом можно было объяснить, как это делал Н. Д. Зелинский [3], тем, что при этом сжигаются и удаляются с поверхности катализатора уголь и смолистые вещества. Однако при сравнительно низких температурах гидрирования бензола, проведенного в избытке водорода, которые были в наших опытах, маловероятно образование угля и смолистых веществ. Кроме того, обработка катализатора воздухом проводилась при низкой температуре, при которой маловероятно сжигание таких веществ.

Вопрос об активирующем действии кислорода на гидрирующие катализаторы Pt, Pd, Ni, Cu, являлся предметом спора в течение длительного времени. Он обсуждался во многих работах [3—19].

Не входя в более подробное рассмотрение этого вопроса, которого мы уже коснулись выше, остановимся лишь на одном факте. Согласно [5], после тридцатичасового встряхивания платиновой черни с водородом (с целью удаления кислорода из черни) последняя потеряла каталитическую активность в отношении гидрирования. Последующая обработка кислородом снова активировала платиновую чернь. Для нас нет сомнения, что в подобных случаях отравление наступает вследствие образования неактивных гидридов металла. Обработка кислородом разрушает гидрид, восстанавливая металл. Предварительная обработка катализатора кислородом препятствует образованию гидрида, вследствие чего катализатор на время опыта сохраняет высокую активность (необходимо заметить, что подобные опыты производились в замкнутой системе).

---

* Так как до впуска смеси $C_6H_6 + H_2$ в реактор давление водорода над Pd — H было равно 1 атм, а после впуска этой смеси 0,8 атм.

Опыт 10. Катализатор — палладиевая губка 1 г. Кроме обработки Pd — H воздухом при комнатной температуре, описанной в опыте 8, такой же обработке Pd — H была подвергнута при 200°C. Результаты этого совместно с другими данными приведены на рис. 4. Pd — H в течение 59 час. находился в атмосфере водорода при комнатной температуре (18—20°C), после чего при 200°C было начато гидрирование, результаты которого представлены на рис. 4. Кривая аналогична кривым *I* и *IV* рис. 1, полученным в сходных условиях. После получения кривой *I* рис. 4. катализатор при 200° C в течение 1 часа обрабатывался воздухом

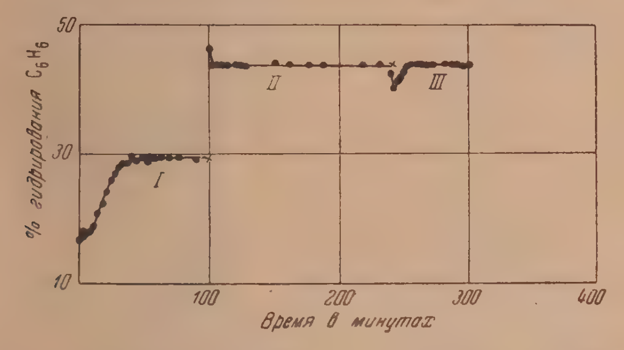


Рис. 4. Влияние обработки Pd — H воздухом при 200 °C на характер изменения активности катализатора. Условия гидрирования: $t = 200°C$; $p_{C_6H_6} = 0{,}20$ атм, $v_{H_2} = 1{,}00$ л / час

в струе. Вслед за этим через реактор в течение 3—4 мин. пропускался водород, а затем смесь водорода с бензолом. Как видно из кривой *II* рис. 4, после обработки Pd — H воздухом при 200°C, как в описанном случае (кривая *V*, рис. 1), активность катализатора повысилась, а скорость гидрирования с самого начала и длительное время сохранялась на постоянном уровне. После получения кривой *II* рис. 4 катализатор в течение 3 час. при 200°C обрабатывался в струе H_2. Вслед за этим было проведено гидрирование. Соответствующие данные выражены кривой *III* рис. 4. Полученные результаты объясняются следующим образом. При обработке Pd — H воздухом β-фаза Pd — H разрушается и активность катализатора растет. При высокой активности катализатора и большой скорости гидрирования водород не успевает накапливаться в достаточном количестве в палладии и не образует неактивный β-фаза Pd — H. Поэтому длительное время проценты гидрирования сохраняются на постоянном уровне. Последующая обработка катализатора одним водородом приводит к образованию некоторого количества β-фаза Pd — H, что понижает активность системы Pd — H. Однако при проведении гидрирования, по уже указанным причинам, β-фаза Pd — H разрушается, активность Pd — H вначале гидрирования возрастает (кривая *III* рис. 4). Повидимому, при недлительной обработке Pd — H водородом при 200° C значительные количества β-фаза-Pd — H не могут образоваться и способны легко разрушаться, поэтому активность катализатора понижается незначительно и быстро восстанавливается.

Действие бензола и циклогексана на палладиевый катализатор

Опыт. 11. Катализатор — палладиевая губка 1 г. До сих пор полученные нами результаты гидрирования бензола на палладии мы объясняли изменениями в системе Pd — H, имевшими место при различных условиях взаимодействия водорода с палладием. Однако в об-

щем случае нельзя игнорировать роль других участников реакции — C_6H_6 и C_6H_{12} — в определении характера процесса. В связи с этим обратимся к некоторым экспериментальным фактам. В работе А. А. Алчуджана и А. А. Введенского [20] было установлено, что при обработке никелевого катализатора парами бензола и циклогексана при 230° С активность катализатора в отношении гидрирования бензола резко снижается. Было установлено, что можно снова довести активность катализатора до первоначальной, если длительное время обрабатывать последний водородом при 230°С. Интересно было изучить действие этих веществ также на палладиевый катализатор и их влияние на характер изменения процентов гидрирования бензола на Pd — H. Результаты изучения этого вопроса приведены на рис. 5—8.

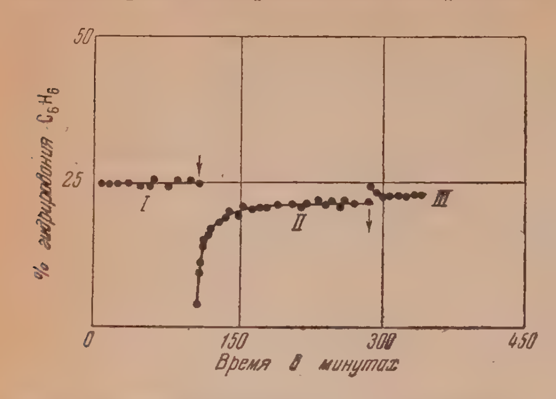


Рис. 5. Влияние обработки Pd — H парами бензола при 200°С на активность катализатора. Условия гидрирования: $t = 200°C$, $v_{H_2} = 1,00$ л / час, $p_{C_6H_6} = 0,20$ атм ($H_2 : C_6H_6 = 4:1$). *I* — обработка Pd при 200°С, 0,5 моля C_6H_6 в течение 30 мин.; *II* — обработка Pd водородом при 200°С в течение 30 мин.

Прямая *I* рис. 5 получена в процессе гидрирования бензола при 200°С, $v_{H_2} = 1,00$ л/час, $p_{C_6H_6} = 0,20$ атм. ($H_2 : C_6H_6 = 4:1$). После достижения постоянной скорости гидрирования подача смеси водорода с бензолом была прекращена, и одновременно было начато продувание через реактор только бензола, как это описано в [20]. Катализатор в течение 30 мин. был обработан 0,5 моля парами бензола, непосредственно после чего было начато гидрирование бензола при указанных условиях. Результаты изображены кривой *II* рис. 5. Большое содержание бензола в конденсате и, следовательно, «низкие проценты гидрирования» в течение первых 3—5 мин. связаны с выдуванием бензола из реактора. Тем не менее видно, что после обработки катализатора бензолом скорость гидрирования снизилась, но с течением времени она постепенно росла, приближаясь к начальной. Прервав гидрирование, катализатор при 200° С обработали водородом в течение 90 мин., после чего снова начато было гидрирование бензола. Кривая *III* показывает, что скорость гидрирования еще более приблизилась к первоначальной (прямая *I*). Аналогичный опыт был сделан при 224°С (результаты представлены на рис. 6).

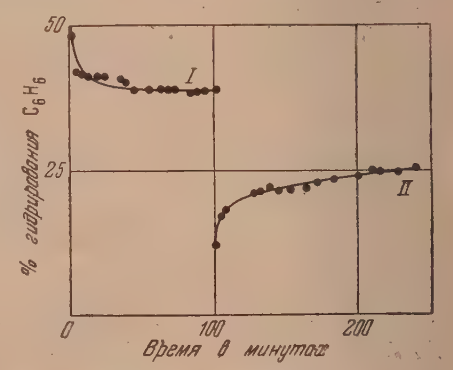


Рис. 6. Влияние обработки Pd — H парами бензола при 224°С на активность катализатора. Условия гидрирования: $t = 224°C$, $v_{H_2} = 1,00$ л / час, $p_{C_6H_6} = 0,2$ атм ($H_2 : C_6H_6 = 4:1$). *I* — обработка Pd при 224°С 0,4 моля C_6H_6 в течение 30 мин.

Кривая *I* рис. 6 получена после пребывания Pd — H в атмосфере водорода при комнатной температуре в течение 16 час. Гидрирование велось при 224°С, $v_{H_2} = 1,00$ л/час., $p_{C_6H_6} = 20$ атм ($H_2 : C_6H_6 = 4:1$). После этого над катализатором при 224°С было пропущено 0,4 моля паров бен-

зола в течение 30 мин. и затем начато было гидрирование бензола в предыдущих условиях. Из кривой *II* видно, что обработка катализатора парами бензола при 224°C ведет к сравнительно большему снижению процентов гидрирования бензола, чем это наблюдалось при 200°C. Однако и в этом случае проценты гидрирования с течением времени неуклонно растут.

Влияние обработки парами циклогексана на активность катализатора изучалось подобным же образом. На рис. 7 изображены результаты опытов при 200°C.

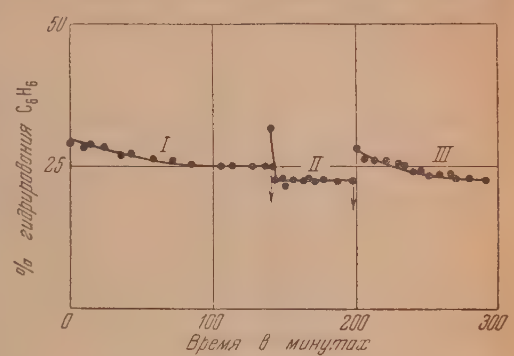


Рис. 7. Действие обработки парами циклогексана при 200°C на активность Pd — H. Условия гидрирования: $t = 200$°C, $v_{H_2} = 1{,}00$ л / час, $p_{C_6H_6} = 0{,}20$ атм. *I* — обработка Pd при 200°C 0,4 моля C_6H_{12} в течение 45 мин.; *II* — обработка Pd водородом при 200°C в течение 340 мин.

Кривая *I* рис. 7 получена при гидрировании на катализаторе, который в течение 12 час. находился в атмосфере водорода при комнатной температуре. Гидрирование велось при 200° C, $v_{H_2} = 1{,}00$ л/час и $p_{C_6H_6} = 0{,}20$ атм. После достижения постоянной скорости гидрирования, подача смеси $H_2 + C_6H_6$ была прекращена, и через реактор при 200°C в течение 45 мин. было пропущено 0,4 моля парообразного циклогексана. Вслед за этим было начато гидрирование бензола, результаты которого представлены прямой *II* рис. 7. Начальные большие скорости («большие проценты») являются следствием выдувания циклогексана из реактора. Затем скорость гидрирования сохраняется на постоянном уровне. Снижение скорости гидрирования бензола в результате обработки катализатора при 200°C циклогексаном незначительно. Обработка катализатора при 200°C водородом в течение 340 мин. в этом случае существенно не изменила скорость гидрирования.

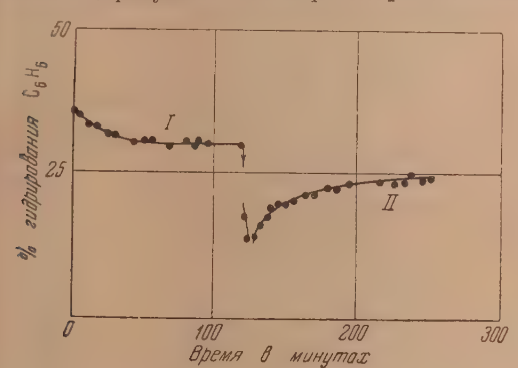


Рис. 8. Действие обработки парами циклогексана при 224°C на активность Pd — H. Условия гидрирования: $t = 224$°C; $v_{H_2} = 1{,}00$ л / час, $p_{C_6H_6} = 0{,}20$ атм. *I* — обработка Pd при 224°C 0,48 моля C_6H_{12} в течение 35 мин.

Результаты обработки катализатора парами циклогексана при 224°C представлены на рис. 8.

Кривая *I* рис. 8 получена после обработки Pd — H водородом в струе при 224°C в течение 3,5 час. Гидрирование бензола велось при 224° C в течение 3,5 час. Гидрирование бензола велось при 224°C, $v_{H_2} = 1{,}00$ л/час и p $C_6H_6 = 0{,}20$ атм. После получения кривой *I* рис. 8 катализатор в течение 35 мин. обрабатывался струей парообразного циклогексана. Всего пропущено было 0,48 моля последнего, после чего было начато гидрирование бензола в условиях, при которых получена кривая *I*. Полученные результаты изображены кривой *II* рис. 8. Начальное «падение скорости гидрирования» является следствием выдувания циклогексана из реактора. В общем снижение скорости гидрирования бензола после обработки катализатора парами циклогексана при 224°C несколько больше, чем это

имело место при 220° С. Но в этом случае скорость гидрирования неуклонно растет, приближаясь к начальной (ср. с кривой *1*). Интересно, что кривая изменения скорости гидрирования бензола после обработки катализатора циклогексаном при 224°С аналогична такой же кривой, полученной после обработки катализатора бензолом. Это можно объяснить тем, что понижение процентов гидрирования после обработки катализатора бензолом и циклогексаном, возможно, обусловлено блокировкой поверхности одним и тем же продуктом (так как на поверхности катализатора бензол может гидрироваться растворенным в катализаторе водородом, и циклогексан может дегидрироваться). Перед подобной дилеммой мы стали также в результате изучения влияния обработки никелевого катализатора бензолом и циклогексаном [21]. Может быть блокировка происходит и бензолом, и циклогексаном, так как их адсорбционные коэффициенты могут быть равными, как это имеет место, согласно литературным данным, на никеле. Наконец, возможно предположить, что блокировка происходит одним из промежуточных форм гидрирования бензола.

Из сопоставления результатов действия обработки парами бензола и циклогексана на активность никелевого и палладиевого катализаторов вытекает, что при этом активность никеля подавляется во много раз сильнее и восстановление активности в процессе гидрирования и обработки водородом происходит значительно медленнее, чем в случае палладия. Из такого сравнительно слабого действия обработки палладия парами бензола и циклогексана на его активность можно сделать заключение, что наблюдаемые нами особенности в изменении каталитической активности системы Pd — H, не обуславливаются или в очень слабой степени обуславливаются процессами адсорбции и десорбции бензола и циклогексана.

Выводы

1. Показано, что после длительного хранения Pd — H в атмосфере водорода при комнатной температуре каталитическое действие Pd — H резко понижается, иногда доходя до нуля. Однако с момента начала гидрирования бензола на таком дезактивированном Pd — H катализаторе скорость гидрирования постепенно увеличивается, а затем принимает постоянное значение (при 200°С) или проходит через максимум и лишь после этого принимает постоянное значение (при 224°С).

2. Приведенное в пункте 1 явление дезактивации системы и рост ее активности в процессе гидрирования бензола объяснены образованием, при длительном хранении Pd — H в атмосфере водорода, β-фазы Pd — H, неактивной в отношении каталитического гидрирования бензола, а рост активности Pd — H в процессе гидрирования — разрушением этой β-фазы Pd — H.

3. Установлено, что после обработки воздухом при комнатной температуре или 200°С активность Pd — H катализатора растет, и при этом скорость гидрирования бензола с самого начала гидрирования и длительное время сохраняется на постоянном уровне. Возрастание активности катализатора после обработки воздухом объясняется разрушением неактивной β-фазы Pd — H, а постоянство процентов гидрирования тем, что при гидрировании на активном Pd — H водород из газовой фазы расходуется в основном на гидрирование бензола и образование α-фазы Pd — H. β-фаза Pd — H при этом не образуется или образуется в незначительной степени.

4. Изучено действие на активность Pd — H катализатора обработки его парами бензола и циклогексана. Установлено, что после такой обработки катализатора парами бензола при 200°С активность снижается в меньшей степени, чем при аналогичной обработке при 224°С. В обоих случаях в процессе гидрирования активность катализатора сравнительно быстро возрастает, стремясь к начальной активности.

Обработка катализатора циклогексаном снижает активность его в меньшей степени, чем обработка бензолом (при тех же условиях).

5. Сопоставлено влияние обработки бензолом и циклогексаном на активность никеля и палладия и установлено, что такая обработка ведет к резкому снижению активности никеля по сравнению с понижением активности палладия. Восстановление активности в случае никеля происходит несравненно труднее, чем в случае палладия.

6. Сделан вывод о том, что характер изменения каталитической активности Pd — H в процессе гидрирования не может существенно зависеть от процессов адсорбции и десорбции бензола и циклогексана.

7. Изучено действие паров воды в смеси $H_2 + C_6H_6$ на активность Pd — H. Показано, что при введении паров воды в смесь $H_2 + C_6H_6$ активность катализатора быстро и резко снижается, а при прекращении подачи паров воды активность катализатора столь же быстро восстанавливается. Таким образом, как и в случае никеля, пары воды резко обратимо отравляют палладиевый катализатор.

Приношу благодарность проф. А. В. Фросту за создание благоприятных условий для проведения серии работ, посвященных изучению гидрогенизационного катализа, и неизменное внимание и поддержку при выполнении этих работ.

Академия Наук СССР
Институт нефти
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
21.XI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Алчуджан и А. В. Фрост, Журн. физ. химии, 26, 1007, 1952.
2. А. А. Алчуджан и А. В. Фрост, Журн. физ. химии, 26, 1015, 1952.
3. Н. Д. Зелинский, Ber., 59, 156, 1926.
4. Willstätter u. Jaquet, Ber., 51, 767, 1918.
5. Willstätter u. Waldsmidt-Seitz, Ber., 54, 113, 1921.
6. C. Engler u. Wöhler, Zs. angew. Chem., 29, 1, 1901.
7. C. Kelber, Ber., 54, 1701, 1921.
8. W. Norman, Ber., 55, 2193, 1922.
9. Skita, Ber., 55, 139, 1922.
10. Willstätter u. Seitz, Ber., 56, 1934, 1923.
11. C. Kelber, См. Вельблинг, Гидрирование топлива, Госхимтехиздат, 1932, стр. 16.
12. Banhoeffer, Zs, phys. Chem., 113, 199, 1924.
13. R. Kuhn, Naturwissenschaft, 9, 169, 1925.
14. Bodenstein, Liebig's Ann., 440, 177, 1924.
15. А. А. Алчуджан. Кандидатская диссертация, 21—23, ГИВД, Ленинград, 1935.
16. К. С. Аблезова и С. З. Рогинский, ДАН, 1, 487, 1935.
17. Käb, Zs. phys. Chem., 115, 224, 1925.
18. Bredig u. Allolio, Zs. phys. Chem., 126, 224, 1925.
19. С. З. Рогинский и В. С. Розинг, Уч. зап., Ленингр. ун-та, сер. физ. наук, вып. 5, № 38, 67, 1939.
20. А. А. Алчуджан и А. А. Введенский, Журн. общ. химии, 18, 261, 1948.
21. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский и А. В. Фрост, Журн. общ. химии, 18, 247, 1948.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

X. ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДОЙ СИСТЕМЫ Pd—H КАК ГИДРИРУЮЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА. ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ ОБРАБОТКИ ВОДОРОДОМ И АЗОТОМ ПРИ 300—350°С НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ Pd—H

А. А. Алчуджан

В предыдущих статьях [1—3] были изложены результаты работ по изучению каталитического действия твердой системы Pd — H. Наблюдавшийся в этих работах характер изменения каталитической системы Pd — H во времени в зависимости от характера предварительной обработки Pd — H водородом, а также прерывное изменение процента гидрирования с изменением температуры («изломы» на кривых процент гидрирования — температура) были объяснены $\alpha \rightleftarrows \beta$ - превращениями в системе Pd — H. Было высказано мнение, что образование β-фазы Pd — H ведет к дезактивации этой системы как катализатора. Степень дезактивации зависит от степени превращения Pd — H в β-фазу. Так, например, при обработке Pd — H водородом при комнатной температуре в течение 40—80 час. катализатор полностью теряет активность. Одновременно было показано, что при изменении условий, в которых находится β-фаза Pd — H, последняя может разрушаться, и вместе с тем будет повышаться активность катализатора. Разрушение β-фазы Pd — H имеет место при гидрировании на ней бензола, так как при этом уменьшается давление водорода в газовой фазе (0,8 атм. вместо 1 атм.), что приводит к уменьшению концентрации водорода в твердой системе Pd — H. Кроме того, эта концентрация уменьшается и за счет расходования водорода на гидрирование из самой системы Pd — H. Разрушению β-фазы Pd — H способствует также изменение температуры.

Известно, что область концентраций водорода в палладии, при которых совместно существуют α- и β-фазы Pd — H, сужается с повышением температуры и чем выше температура, тем при более низких концентрациях водорода в палладии образуется только β-фаза. Выше некоторой критической температуры, около 300°С, существует только одна фаза Pd — H [4—6]. Однако полное превращение Pd — H в β-фазу при повышенных температурах происходит при высоких давлениях (доходящих до 20 атм. и выше). Но вполне вероятно, что такое превращение для палладия, обладающего большей свободной энергией, может наступить при значительно более низких давлениях. Каталитически активные препараты палладия и, по крайней мере, каталитически активные участки, таким образом, могли превратиться в β-фазу Pd — H с заметными скоростями и при низких давлениях водорода, если последним обработать Pd — H при высоких температурах. Так как β-фаза Pd — H, по нашим представлениям, каталитически неактивна, то после обработки Pd — H водородом при высоких температурах (300° С и выше) мы могли ожидать падения активности катализатора. Некоторые наблюдения говорили в пользу такого представления. Они подтвердились при постановке специальных опытов, которые и описываются ниже.

Опыт 14. Катализатор — палладиевая губка 1 г. Исходя из того, что после обработки Pd — H водородом при высоких температурах и последующем понижении температуры в Pd — H могут

происходить фазовые превращения, могущие повлиять на активность катализатора и затемнить изучаемую картину действия водорода при высоких температурах, охлаждение Pd — H до температуры гидрирования производилось как можно быстрее.

Непосредственно после достижения требуемой температуры начиналось гидрирование (кроме оговоренных случаев).

Результаты серии опытов представлены на рис. 1.

Кривая *I* рис. 1 была получена на Pd — H, хранившемся в течение 10 час. в атмосфере водорода при комнатной температуре (18—20°C). Условия гидрирования при получении кривой *I*, как и всех остальных кривых рис. 1, были следующими:

$$t = 224^\circ C, \quad V_{H_2} = 1{,}00 \text{ л/час}, \quad p_{C_6H_6} = 0{,}20 \text{ атм.}$$

После установления постоянной скорости гидрирования, для удаления бензола и циклогексана при 224°C реактор некоторое время был продут водородом, затем при непрерывном пропускании струи водорода через реактор температура в течение 16 мин. была поднята до 350°C, и Pd — H в продолжение 1 часа обрабатывалась водородом (струя) при этой же температуре. После этого температура реактора за 11 мин. была доведена до 224°C, и сразу было начато гидрирование бензола. Полученные результаты изображены кривой (сплошные кружки). Из этой кривой видно, что после обработки Pd — H водородом при 350°C в течение 1 часа активность Pd — H резко понизилась (приближаясь к нулю). Однако в процессе гидрирования бензола активность катализатора росла, достигнув некоторой постоянной величины, при этом большей, чем активность до высокотемпературной обработки Pd — H водородом. В данном случае рост активности с течением времени подчиняется примерно линейному закону, а максимальная активность была достигнута в течение ~210 мин. Эта картина затем была многократно подтверждена. Оказывается, действительно, водород, который является гидрирующим агентом, в известных условиях может явиться, если применять обычную терминологию, — ядом для палладиевого катализатора*. Только что описанное явление можно было бы объяснить тем, что неактивная фаза Pd — H при 350°C в процессе гидрирования бензола разрушается водородом, вследствие чего активность постепенно растет. Можно было предположить, что превращение неактивной фазы Pd — H, полученной при обработке Pd — H водородом при высокой температуре, при понижении температуры может перейти в активную фазу и независимо от ведения процесса гидрирования бензола, поскольку при понижении температуры концентрационная область совместного существования α, β-фаз расширяется. Для проверки этого был поставлен следующий опыт. После получения кривой *I* рис. 1 катализатор в течение 11 час. сохранялся в атмосфере водорода при комнатной температуре. После этого была получена кривая *III* рис. 1. Затем гидрирование было прекращено, и, как в предыдущем случае, катализатор в течение 1 часа был обработан в струе водорода при 350°C. Вслед за этим реактор быстро (за 2—3 мин.) был вынут из печи, и катализатор в течение 90 мин. был обработан в струе водорода при комнатной температуре. Далее реактор снова был погружен в печь при 224°C, и тотчас начато гидрирование бензола при предыдущих условиях (кривая *III* рис. 1, обозначены треугольниками). При этом оказалось, что начальный процент гидрирования, в отличие от предыдущего случая, резко отличается от нуля и близок к 7, т. е. почти совпадает с процентом гидрирования, достигнутым через 90 мин. после первой высокотемпературной обработки Pd — H, вслед

* Наблюдения других авторов, указывающие, что водород в известных условиях действует отравляюще на катализаторы гидрирования, нами будут приведены в обобщенном виде в другом месте.

за которой гидрирование было начато сразу. Вся кривая *III* практически совпала с кривой *I*. Таким образом, было установлено, что независимо от того, было ли начато гидрирование бензола непосредственно после высокотемпературной обработки Pd — H водородом или после длительного хранения последней в струе водорода при комнатной температуре, активность катализатора через известное время после высокотемпературной обработки оказывается возросшей. Нет сомнения, что это нужно объяснить тем, что в атмосфере водорода при высокой температуре получается неактивная фаза Pd — H, которая при понижении температуры разрушается с образованием активной фазы. Этот процесс, который, повидимому, протекает

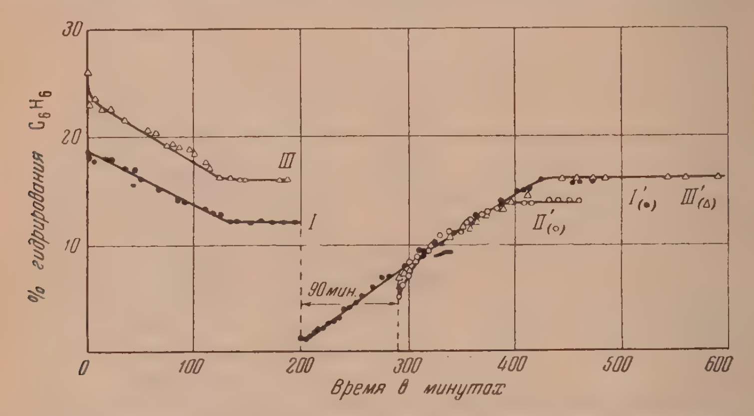


Рис. 1. Обработка Pd водородом при 350°C в течение 1 часа при комнатной температуре в течение 90 м. Кривые *I'*, *II'* и *III'* получены после предварительной обработки Pd водородом при 350°C в течение одного часа: *I'* (●) минут, при 224°C, *II'* (○) 90 минут, при 224°C, *III'* (▲) 90 минут, при комнатной температуре

не полностью, происходит заметно медленно и заканчивается в течение почти 3,5 час. В свете таких рассуждений интересно было посмотреть, как будет меняться скорость гидрирования во времени, если после высокотемпературной обработки Pd — H водородом катализатор выдержать в струе водорода не при комнатной температуре, а, напротив, при 224°C (при температуре гидрирования). Для выяснения этого вопроса Pd — H был обработан в течение 1 часа при 350°C в струе водорода. После этого температура быстро была снижена до 224°C, и при этой температуре катализатор был сохранен в струе водорода в продолжение 90 мин. Затем было начато гидрирование, результаты которого изображены кривой *II* рис. 1 (белые кружочки). В этом случае начальная скорость была ниже, чем через 90 мин. после высокотемпературной обработки в первых двух случаях (кривые *I'* и *III'* рис. 1). Однако проценты гидрирования за 10—12 мин. быстро возросли и кривая *II'* на известном отрезке практически слилась с кривыми *I'* и *III'*, но достигла максимума при меньшей скорости гидрирования, чем в предыдущих случаях. Из сопоставления кривых *II'* и *I'* рис. 1 можно сделать тот вывод, что в начальный период гидрирования (после высокотемпературной обработки Pd — H водородом) разрушение неактивной фазы Pd — H происходит быстрее в том случае, когда вслед за такой обработкой гидрирование осуществляется непосредственно (кривая *I'*). Действительно, в этом случае через 90 мин. процент гидрирования достиг ~7%. Во втором случае, когда после высокотемпературной обработки Pd — H катализатор 90 мин. был выдержан при 224°C, и затем начато гидрирование, начальный процент оказался равным ~5 (кривая *II'*). Но в этом случае кривая вначале имеет резкий подъем, что можно объяснить влиянием самой реакции на скорость разрушения неактивной фазы

Pd — H (вследствие гидрирования бензола за счет водорода из фазы Pd — H).

Опыт 13. Катализатор — 1 г палладиевой губки. В данном опыте была сделана попытка выяснить, как будет меняться активность системы Pd — H, если после высокотемпературной обработки последнюю выдерживать в атмосфере водорода при температуре гидрирования в течение различной продолжительности времени и лишь затем начинать гидрирование. При этом можно было ожидать, что многократным

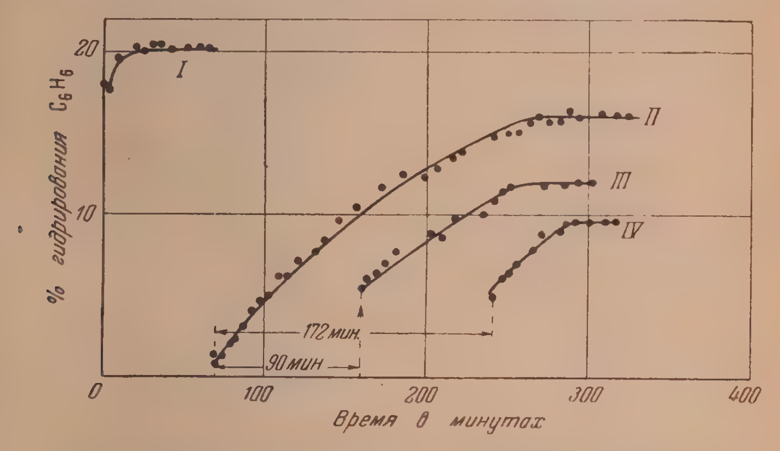


Рис. 2. Кривые *II*, *III* и *IV* получены после обработки Pd водородом при 350°C в течение 1 часа и последующей выдержки при 224° 0; 90 и 172 мин. соответственно

нагреванием при 350° C катализатор может потерять активность за счет процессов укрупнения кристаллов. Это могло усложнить картину изменения активности катализатора.

Результаты соответствующих опытов приведены на рис. 2.

Кривая *I*, как и остальные кривые рис. 2, получена при $t = 224$°C, $V_{H_2} = 1{,}00$ л/час, $p_{C_6H_6} = 0{,}20$ атм. Затем катализатор в течение 1 часа был обработан водородом при 350°C, температура за 10 мин. доведена до 224° C и непосредственно за этим начато гидрирование бензола (кривая *II* рис. 2). После получения кривой *II* катализатор еще раз был обработан в водороде при 350°C в течение 1 часа, затем темпаратура доведена до 224°C, и при этой температуре Pd — H оставлен в продолжение 90 мин., после чего только начато гидрирование (кривая *III* рис. 2). Аналогичным образом получена кривая *IV* рис. 2. В этом случае после обработки Pd—H при 350°C последний был сохранен при 224° C в течение 172 мин., прежде чем было начато гидрирование бензола.

Как видно из кривых рис. 2, в данной серии опытов повторная обработка при 350°C Pd — H, уже продолжительное время бывшей в работе, привела к общему снижению активности. Причины этого не совсем ясны, хотя сразу напрашивается мысль, что дело заключается в «спекании» (укрупнении кристаллов) палладия. Но можно думать, что в этом случае играют роль также процессы образования неактивной фазы Pd — H, имевшие место при обработке последней водородом при 350°C, являющиеся плохо обратимыми (своеобразный «гистерезис»). Основанием для этого служат опыты по обработке палладия при 350°C в атмосфере азота, которые будут изложены позже.

Кривые *III* и *IV* рис. 2 более или менее параллельны кривой *II* и при параллельном смещении могут быть почти совмещены с ней. При такой операции получилась бы картина восстановления активности Pd — H,

дезактивированной в атмосфере водорода при 350°C и выдержанной при 224°C в течение 0,90 и 172 мин. При этом можно было бы усмотреть, что чем длительнее выдерживается дезактивированный при 350°C Pd — H в атмосфере водорода при 224°C, тем выше начальная активность. Это подтверждает уже высказанную выше мысль, что дезактивированный при 350°C Pd — H при понижении температуры претерпевает медленные фазовые превращения, благодаря чему активность его с течением времени растет.

Из кривых рис. 2 также можно усмотреть, что рост активности дезактивированного при 350°C Pd — H происходит почти по линейному закону. Но уже был приведен пример, когда в начале гидрирования на таком дезактивированном препарате рост активности происходит более резко (кривая *II* рис. 1). Подобное явление наблюдалось еще несколько раз. Два примера этого приведены на рис. 3.

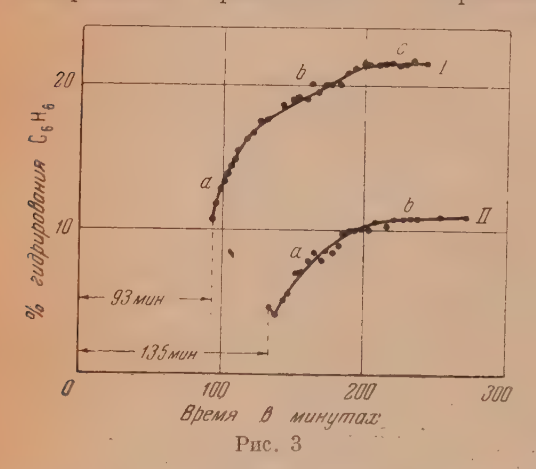


Рис. 3

Как видно из кривых *I* и *II* (в особенности резко из кривой *I*), в начале гидрирования активность возрастает очень резко (участок *a*), затем наступает прямолинейный рост активности (участок *b*) и, наконец, горизонтальный участок. Такой характер роста активности в начале гидрирования можно объяснить тем, что в подобных случаях превращение фаз в Pd — H при отсутствии реакции гидрирования задерживается (наступает своеобразный «гистерезис»), однако, когда начинается гидрирование, то, как уже было сказано, благодаря расходованию некоторого количества водорода из самой твердой фазы Pd — H превращение фаз резко ускоряется.

Опыт 14. Катализатор — палладиевая губка — 1 г. После того как было произведено изучение дезактивирующего действия на Pd — H обработки водородом при 350°C, возник вопрос, имеет ли место такое же действие при более низких температурах?

Результаты соответствующих опытов приведены на рис. 4.

Кривые *II* и *III* рис. 4 получены после обработки Pd — H водородом при 325°C в течение 1 и 2 час. соответственно. Кривые *I* и *IV* получены после обработки Pd — H водородом при 303°C в течение 1 и 3,5 час. соответственно. Во всех случаях после высокотемпературной обработки температура быстро снижалась до 224°C, и непосредственно после достижения этой температуры начиналось гидрирование бензола. Условия гидрирования: $t = 224°C$, $V_{H_2} = 1{,}00$ л/час, $p_{C_6H_6} = 0{,}20$ атм.

Из данных рис. 4 можно сделать следующие заключения. В то время как обработка Pd — H водородом в течение 1 часа при 350°C почти полностью дезактивирует катализатор, аналогичная обработка при 325 и 303°C в течение 1 часа дезактивирует катализатор в гораздо меньшей степени. При более длительной обработке (2 часа при 325°C и 3,5 часа при 303°C) начальные скорости гидрирования приближаются к нулю, хотя при этом общая активность катализатора также оказывается пониженной. Видимо, длительной обработкой Pd — H водородом при 325° и 303°C можно было бы достигнуть почти полной дезактивации Pd — H, что указывало бы на полное превращение Pd — H в каталитически неактивную фазу. Что низкие начальные проценты гидрирования, например, в случае обработки Pd — H

водородом при 303°С в течение 3,5 часа (кривая *IV* рис. 4) не являются следствием общего понижения активности катализаторов, видно из того, что 1) при получении кривой *I* конечные проценты гидрирования равны ~26, а начальные (после дезактивации) ~17, т. е., уменьшение активности на 35%, в то время как в случае кривой *IV* конечные проценты гидрирования равны ~17, а начальные (после дезактивации) ~4, т. е. уменьшение активности более чем в 4 раза; 2) продолжительность роста активности в случае кривой *I* значительно меньше, чем в случае кривой *IV* (65 и 160 мин. со-

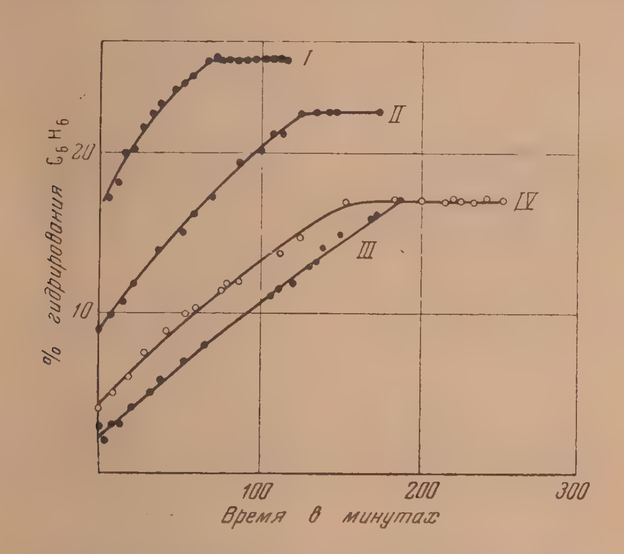


Рис. 4. Кривые получены после предварительной обработки водородом. *I* — 303°С, 1 час; *IV* — 303°С, 3 ч. 30 м.; *II* — 325°С, 1 час; *III* — 325°С, 2 часа

ответственно). Понятно, что чем больше образуется неактивной фазы Pd — H, тем длительнее должно быть время превращения Pd — H в активную фазу.

Подробного изучения дезактивирующего действия водорода при не очень высоких температурах (200—300°С) мы не производили, однако факты частичной дезактивации Pd — H при обработке последнего водородом при 200°С наблюдены (см. [3], кривая рис. 4). Там же сообщалось о полной дезактивации Pd — H при длительном хранении Pd — H в атмосфере водорода при комнатной температуре.

Действие обработки палладиевого катализатора при высокой температуре (350°С) в атмосфере азота на его активность.

Опыт 15. Катализатор — 0,75 г палладия. После того как было установлено, что обработка водородом при высоких температурах дезактивирует Pd—H как катализатор, важно было установить, что причиной такой дезактивации при высокой температуре является именно действие водорода на палладий, а не какие-либо иные процессы, происходящие с палладиевым катализатором при высокой температуре. С целью проверить это положение Pd—H был обработан при 350°С в струе азота. Результаты этих довольно любопытных опытов приведены на рис. 5.

Для опытов было взято 0,75 г свежей палладиевой черни. На этой черни (но не губке) производилось гидрирование бензола при 200°С, $V_{H_2} = 1{,}00$ л/час и $p_{H_6C_6} = 0{,}20$ атм. При этом процент гидрирования бензола равнялся ~76,4. В таком состоянии активности черни последняя в тече-

ние 1 часа при 350°С была обработана водородом в струе. Непосредственно после этого реактор был удален (в течение 1—2 мин.) из печи, и катализатор оставлен в атмосфере водорода при комнатной температуре в течение 18 час. Такая обработка имела целью превратить палладиевую чернь в «губку», необходимую для дальнейших опытов. Но когда через 18 час. на этом препарате было проведено гидрирование бензола при только что указанных условиях, получились результаты, изображенные кривой *I* рис. 5. Таким образом, после обработки свежей палладиевой черни в струе водорода при 350°С, даже несмотря на 18-часовую выдержку Pd—H

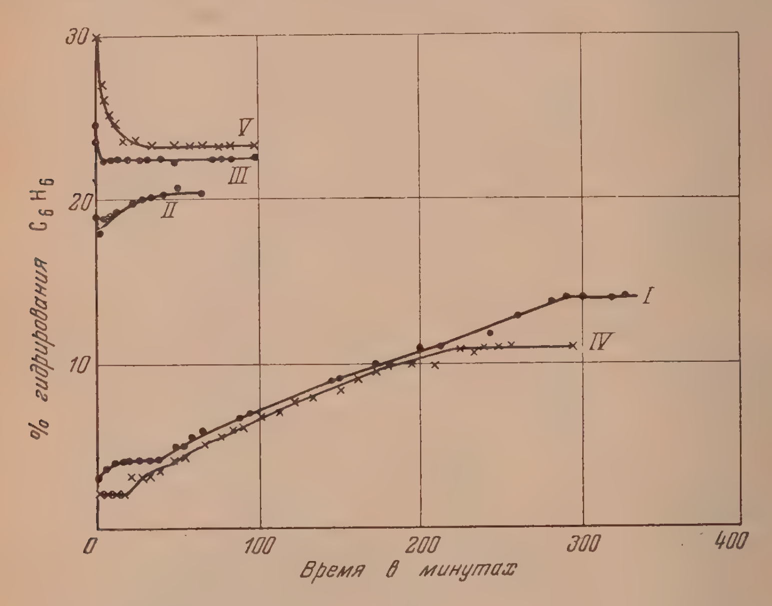


Рис. 5. Условия гидрирования C_6H_6: t — 200°С, $P_{C_6H_6}$ — 0,20 атм, V_{H_2} — 1,00 л / час

в атмосфере водорода, активность катализатора осталась пониженной. Она начала расти только при проведении гидрирования бензола. Ранее было указано, что после дезактивации губчатого палладия при 350°С в струе водорода, активность его растет, т. е. неактивная фаза Pd — H разрушается независимо от того, проводится ли гидрирование непосредственно после дезактивации или дезактивированный Pd—H выдерживается в атмосфере водорода при пониженных температурах. В данном случае, когда дезактивации подверглась при 350°С активная палладиевая чернь, каталитически неактивная фаза Pd—H образовалась в процессе рекристаллизации мелкокристаллической палладиевой черни, сопровождающейся более прочным захватом водорода последним, и таким, образом, при быстром охлаждении (реактор из печи температурой 350° С был удален за 1—2 мин., и его температура быстро резко понизилась) повела к закалке этой неактивной фазы Pd — H. Лишь только в условиях гидрирования бензола эта неактивная фаза Pd — H была разрушена.

Отметим здесь, что горизонтальный участок *I* рис. 4 соответствует 14% гидрирования бензола. Некоторые данные в связи с этим, видимо, указывают, что неактивная фаза Pd — H не полностью разрушается в условиях гидрирования при 200°С. К этому вопросу мы еще вернемся.

После получения кривой *I* рис. 5 катализатор в течение 44 час. находился в атмосфере водорода при комнатной температуре, а затем на нем было проведено гидрирование бензола при 200°С. Харктер изменения ак-

тивности при этом представлен кривой *II* рис. 5. Эта кривая интересна следующим.

1. Из этой кривой видно, что хотя Pd—H в течение 44 час. находился в атмосфере водорода при комнатной температуре, полной потери активности, как это было в опыте № 8 и показано на рис. 1 (см. [3]), не имело места. Укажем, что катализатор, примененный в опыте № 8, представлял собой палладиевую чернь, дважды обработанную воздухом, нагретую в струе водорода около 8 час. при 276°С и 2,5 часа при 350°С, в то время как катализатор, на котором получена кривая *II* рис. 5, представлял свежую чернь, лишь в течение 1 часа нагретую при 350°С. Возможно, что для полной потери активности данного образца необходима была более длительная, чем 44 часа, обработка его водородом.

2. После того как данный катализатор в стадии активности, выражаемой ~14% гидрирования бензола (кривая *I* рис. 5), был оставлен в атмосфере водорода в течение 44 час., процент гидрирования на нем достиг 20,3 (кривая *II* рис. 5). Нет сомнения, что в системе Pd — H произошли дальнейшие внутренние изменения, вероятно, прежде всего перераспределение водорода между α- и β-фазами, хотя не исключена возможность и других изменений.

Не лишне здесь отметить, что обработка палладиевой черни в течение 1 часа при температуре 350°С в атмосфере водорода привела к снижению активности почти в четыре раза (20,3% вместо 76,4% гидрирования бензола).

Сразу после получения кривой *II* рис. 5 катализатор был обработан в струе азота* в течение 2 час. при 200°С и затем в течение 1 часа при 350°С. Далее температура за 15 мин. была доведена до 200°С, подача струи азота была прекращена** и сразу было начато гидрирование бензола. Результаты этого приведены в виде кривой *III* рис. 5. Они замечательны в двух отношениях: 1) При обработке Pd — H в атмосфере азота при 350°С дезактивации катализатора не наблюдается, в то время как при аналогичной обработке в атмосфере водорода дезактивация имеет место (кривая *I* рис. 5, кривые *I'*, *II'*, *III'* рис. 1, кривые *I*, *II*, *III*, *IV* рис. 4 и т. д.). 2) По сравнению с предыдущей (кривая *II* рис. 5) активность катализатора несколько возросла. Следовательно, дезактивация Pd при 350°С происходит в процессе взаимодействия с водородом, при котором образуется неактивная форма Pd — H. 3) Повышение активности катализатора при обработке в струе азота связано с разрушением имевшейся в системе неактивной β-фазы Pd — H.

Не удовлетворившись только что описанными результатами, опыты по обработке Pd — H при 350°С в струе водорода и азота были повторены. Катализатор обычным образом был обработан водородом при 350°С в течение 1 часа. Результат гидрирования после этого выражен нами кривой *IV* рис. 5. Из этой кривой видно, что дезактивация Pd — H снова имела место, а конечная активность катализатора меньше, чем в случае кривой *I* рис. 5. Вслед за этим Pd — H был обработан в струе азота в течение 1 часа при 200°С и еще 1 часа при 350°С. Наконец, температура катализатора в струе азота в течение 10 мин. была доведена до 200°С, и начато гидрирование бензола. Кривая *V* рис. 5 выражает результаты гидрирования. И на этот раз обработка Pd — H при 350°С в атмосфере азота не вызвала дезактивации катализатора. Наоборот, активность катализатора резко возросла (ср. с кривой *II*) и оказалась очень близкой к активности после первой обработки азотом (кривая *III*). Ясно, что неактивная β Pd — H, сохранившаяся после обработки катализатора в струе водорода при 350°С

---

* Использованный для этого азот из баллона был переведен в газометр и в течение 4 суток обрабатывался щелочным раствором пирогаллола. В очищенном азоте мы анализом в приборе ВТИ не смогли обнаружить кислорода.

** Всего пропущено 2 л азота.

и вслед за этим проведенного гидрирования бензола (кривая *IV* рис. 5), при обработке Pd — H азотом, благодаря резкому снижению давления водорода, разрушается, и поэтому активность катализатора растет. Четкая нисходящая часть кривой *V* может быть объяснена следующим. При обработке Pd — H азотом водород был полностью удален из Pd — H. Как только Pd — H был приведен в соприкосновение со смесью $H_2 + C_6H_6$, водород стал растворяться в Pd и дезактивировать катализатор.

Практическое совпадение горизонтальных участков кривых *III* и *IV* рис. 5 и тот факт, что скорости гидрирования, соответствующие этим участкам, выше, чем в случае кривых *I*, *II* и *IV* рис. 5, свидетельствуют о том, что и после достижения постоянной скорости гидрирования на дезактивированных при 350°C водородом катализаторах (кривые *I* и *IV* рис. 5) в значительной степени сохраняется каталитически неактивная β-фаза Pd — H, и катализатор остается в значительной степени «отравленным» водородом.

Интересно также, что кривая *V* не оказалась ниже кривой *III*, так как можно было ожидать, что при вторичном нагреве при 350°C могли происходить дальнейшие процессы рекристаллизации и, таким образом, уменьшения дисперсности катализатора. Соответственно с этим активность последнего должна была понизиться, что в действительности не имело места. Повидимому, процессы рекристаллизации при нагреве до 350°C губчатого палладия не играют существенной роли. В связи с этим напомним, что при обсуждении данных рис. 2 было указано, что повторная обработка Pd — H в атмосфере водорода при 350°C часто приводит к общему понижению активности и что это можно было объяснить «спеканием» катализатора. Но там же была высказана мысль, что конечная пониженная активность, наблюдаемая при повторных обработках Pd — H в атмосфере водорода при 350°C, возможно, является следствием процессов образования неактивной фазы Pd — H, являющихся не вполне обратимыми. Таким образом, «спекание» не играет в этих случаях существенной роли.

Выводы

1. Установлено, что обработка в атмосфере водорода при температурах от 300—350°C резко, но обратимо (хотя не вполне) снижает активность системы Pd — H. Степень понижения активности зависит от продолжительности обработки Pd — H водородом.

2. Активность дезактивированного обработкой водородом при высоких температурах Pd — H при пониженных температурах постепенно растет, достигая некоторого предела. Степень восстановления активности является функцией, симбатной времени, протекшему после пребывания дезактивированного катализатора при пониженных температурах, независимо от того, ведется ли процесс гидрирования бензола или нет.

3. Указанные в пункте 1 и 2 факты были объяснены тем, что при обработке водородом при высокой температуре образуется неактивная фаза Pd — H, вследствие чего и снижается активность катализатора. Последующий рост активности при пониженных температурах объясняется постепенным разрушением этой неактивной фазы.

4. В ряде случаев было наблюдено, что гидрирование бензола на Pd — H, дезактивированного обработкой при 350°C в атмосфере водорода, ускоряет восстановление активности катализатора. Это объяснено ускорением падения концентрации водорода в Pd — H за счет расходования водорода на гидрирование из самой системы Pd — H.

5. Обработка Pd — H азотом (струя) при 350°C не дезактивирует катализатора, как это наблюдается в случае обработки водородом при той же температуре. Наоборот, активность Pd — H при обработке азотом в струе растет.

6. Приведенными в пунктах 1, 2 и 5 данными было доказано, что наблюденные нами факты дезактивации при повышенных температурах происходят благодаря воздействию именно водорода на систему Pd — H, при котором образуется неактивная форма Pd — H. Наши наблюдения показали, что при обработке Pd — H азотом такая фаза не может дезактивироваться. С другой стороны, каталитическая активность системы Pd — H после обработки ее азотом может расти, так как при этом неактивная фаза Pd — H, содержащаяся в этой системе, должна разрушаться, вследствие резкого падения давления водорода над этой системой. Такие факты также были наблюдены.

7. Замечено, что активность системы Pd — H, образованной при обработке в атмосфере водорода при 350°C — непосредственно палладиевой черни (а не губки), не восстанавливается даже после хранения последней в атмосфере водорода при комнатной температуре в течение 18 час. Активность такого препарата стала возрастать при ведении гидрирования бензола над ним.

8. Было наблюдено, что активность палладиевой черни резко падает (почти в четыре раза) при нагревании при 350°C в течение 1 часа.

Академия Наук СССР
Институт нефти
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
21.XI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Алчуджан и А. В. Фрост, Журн. физ. химии, 26, 1007, 1952.
2. А. А. Алчуджан и А. В. Фрост, Журн. физ. химии, 26 1015, 1952.
3. А. А. Алчуджан, Журн. физ. химии, 26, 1591, 1952.
4. C. Hoitsema, Z. phys. Chem., 17, 1, 1895.
5. R. Lambert a. S. F. Gates, Proc. Roy. Soc. (London) A, 108, 456, 1925.
6. L. Y. Gillespie a. F. P. Hall, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 1207, 1926.
7. H. Bruning u. A. Sieverts, Z. phys. A. 163, 409, 1933.
8. H. Hagen u. A. Sieverts, Z. phys. Chem., A. 165, 1, 1933.
9. В. В. Ипатьев и Тронев, Журн. общ. химии, 3, 78, 1933.

ОРИЕНТАЦИЯ КРИСТАЛЛИТОВ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКАХ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА

С. М. Кочергин

Советские ученые выполнили целый ряд исследований [1—5], в результате которых получены существенные материалы, вскрывающие механизм образования катодных осадков металлов. Однако экспериментальных данных все еще недостаточно для выяснения полной картины электрокристаллизации и, в особенности, процессов, обуславливающих характер ориентации кристаллитов в электролитических осадках.

Настоящая работа посвящена выяснению влияния условий электролиза на характер текстуры в осадках железа и кобальта.

Текстура электролитических осадков железа

Электролитическое железо имеет высокую электропроводность, повышенные магнитные свойства, химически более стойко, особенно против действия щелочи. Железные осадки способны содержать водород в значительных количествах, и это количество зависит от условий электролиза [6]. Наибольшее содержание водорода находится в первых тонких слоях: чем толще осадок, тем меньше содержится в нем водорода. Металлографическое изучение структуры электролитического железа показывает, что первые слои состоят из очень мелких кристалликов, которые затем постепенно образуют плотные иглы, перпендикулярные к поверхности катода; кристаллы становятся крупными, конусообразными [7].

Э. С. Саркисовым [8] установлено весьма существенное и сложное влияние состава электролита на поляризацию и микроструктуру осадков железа. Было найдено резкое отличие в ориентировке волокон кристаллитов.

Первые работы по рентгенографическому изучению строения железных осадков, поставленные Кирхнером [9], не обнаружили текстуры. Причину этого следует искать, повидимому, в неправильном выборе методики работы. Исследованию подвергались очень тонкие слои металла.

Глокером и Каупп [10] была обнаружена ориентация кристаллитов в электролитическом железе по оси (011), (001) и (112). Ими показано, что при осаждении железа в условиях, обеспечивающих отсутствие выделения водорода, образуется очень совершенная текстура по оси (111): в случае же обильного выделения водорода текстура не возникает. На это же обстоятельство указывают и другие авторы.

Электронографические исследования осадков [11] также выявили наличие ориентации по оси (111).

Образцы осадков железа получались в электролитической ванне емкостью 250 см³; расстояние между электродами 8 см. Аноды были приготовлены из железа марки С-1. Соотношение площади анода к катоду 2 : 1. Температура поддерживалась водяным термостатом с точностью до 1—2° С. Сила тока измерялась с точностью до 0,01 и 0,001 А. Электролит не перемешивался. Во всех случаях осаждение производилось на зеркально полированную поверхность меди, полученной из кислых ванн. Размер электрода 5 см². Поверхность катодов обнаруживала неориентированное расположение кристаллитов. Толщина осадков электролитического железа колебалась в пределах 60—70 μ.

Электролиты готовились из солей железа, подвергнутых двойной перекристаллизации. Соли-добавки употреблялись марок химически чистые и химически чистые для анализа.

Таблица 1

Влияние состава электролита на текстуру электролитических осадков железа

№ ванны	Состав электролита, г/л воды		Плотность тока, А/дм²	t °C	Ось текстуры	Внешний вид осадка
1	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ H_2SO_4	280 10	15	50	(111)	Осадки ровные, с характерным блеском железа, трескаются по краям от напряжений
2	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ H_2SO_4	140 140 10	15—16	50	Почти неориентированы (111)	Осадки очень хрупкие. Процесс осаждения затруднен образованием коричневого налета, который легко смывается. Цвет серый.
3	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ NaCl pH=1	400 200	10—15	90	(001) слабая (112) ярко выражена	Осадки ровные, плотные, блестящие
4	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ $(NH_4)_2SO_4$ pH=2,5	280 132	10—15	50	Неориентированы и слабо выраженная ориентация (111)	Осадки ровные, светлые, но не блестящие. По краям образуется темный налет, стирающийся при промывке
5	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ $(NH_4)_2SO_4$ pH	140 60 132 2,5	5—10	90	(111)—(001) ярко выражена	Осадки ровные, блестящие типа хромовых, заметен водородный «питтинг» очень яркие «кратеры»
6	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ $CaCl_2$ pH=1	270 145	5—10	90	(001)—(111) сильная (112) ярко выражена	Осадки ровные, плотные, блестящие дендриды по краям

Осадки исследовались рентгенографически по методу отражения; применялось изучение K_α железа, диаметр камеры — 46 мм; при установке образца под углом $\alpha = 34°$ для железа отчетливо выявлялись линии (110) и (002), для кобальта (111), (002), (022); расчет производили согласно формуле Поляни с учетом поправок для нашего случая.

Текстура электролитических осадков кобальта

Кобальт существует в двух модификациях: α-кобальт гексагональный и β-кобальт кубической системы. Обе модификации могут существовать в электролитических осадках одновременно [12]. При электролизе кобальт обнаруживает много общего с поведением железа и никеля. Как известно [2], при их осаждении имеет место значительная поляризация.

Изучение ориентации кристаллитов в электролитических осадках кобальта показало наличие текстуры по оси (110) [11, 13]. Но все иссле-

Таблица 2

Влияние плотности тока на текстуру электролитических осадков железа

Состав электролита	Плотность тока, А/дм²	Ось текстуры	Степень совершенства анизотропности по размытости пятен на рентгенограмме
Ванна 6 (табл. 1)	1	(111) (112) — дополн.	Пятна размыты, в отдельных образцах ориентация выражена не ярко
$t=90$ °C	3	(111)	Рентгенограмма отчетливая, узлы сгущения не размыты, приближаются к максимальной степени анизотропии
	5	(112) — дополн. (001)	Образцы показывают меняющиеся оси ориентации. Часть образцов с ярко выраженной текстурой по главной оси (001). Характерно наличие двух осей
	10 20	(111) неориентированы	Рентгенограммы со слабо выраженными узлами. Часть образцов, в особенности при $D_к = 20$ А/дм², полностью неориентирована
Ванна 5 (табл. 1)	1	(111)	Ориентация кристаллитов средняя, пятна несколько размыты
$t=90$ °C	5	(001) и (111)	Ярко выраженная ориентация. В отдельных образцах пятна приближаются к точечным
	10	(111)	Ориентация отчетливая. Узлы сгущения несколько размыты

дования были проведены лишь качественно, и зависимость текстуры от условий электролиза не изучалась.

Осадки кобальта получались и исследовались по методике, описанной для железа и никеля [14], с той лишь разницей, что в качестве катодов служили блестящие пластиночки кобальта, полученные электролитическим путем, имеющие неориентированное расположение кристаллитов на поверхности.

Было изучено влияние состава электролита, плотности тока, температуры и кислотности на характер ориентации кристаллитов в осадках кобальта. Результаты представлены в табл. 3—6.

В табл. 4, 5 и 6 представлены результаты опытов по изучению влияния изменения плотности тока, температуры и кислотности на характер текстуры в электролитических осадках кобальта.

Все опыты проведены при стандартном электролите:

$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ — 282 г (1 M); KCl — 15 г, H_3BO_3 — 12 г;

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — 65 г; H_2O — 1 литр;

pH электролита = 4,8 — 5,3; $t = 50°$ C; $D_k = 3$ А/дм².

Таблица 3

Влияние изменения состава электролита на текстуру кобальтовых осадков

$D_k \doteq 3 А/дм^2$; $t = 50$ °C; pH = 4,5—5,5

Состав электролита в г/л воды		Ось текстуры	Внешний вид осадка
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	282	(111) (011) дополн.	Блестящие, ровные покрытия. Следы водородных пузырьков «питтинг»
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ KCl	282 15	(111) (011 — дополн.	Осадки ровные, эластичные, светлые, водородный «питтинг»
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ KCl H_3BO_3	282 15 12	(011) очень ярко выражена	Осадки ровные, серые, эластичные. «Питтинг» почти отсутствует
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ KCl H_3BO_3 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	282 15 12 65	(011) ярко выражена	Осадки ровные, серые, плотные

Таблица 4

Влияние плотности тока

Плотность тока в $А/дм^2$	Ось текстуры
0,5	(001)—слабо
1	(011) (111)
1,5	(011)—ярко выражена
2	011
4	011 — очень ярко выражена
5	011 — слабее
8	011 — слабо

Таблица 5

Влияние температуры

Температура электролита	Ось текстуры
20	(011)
30	(011) слабо
40	(011) отчетливо
50	(011)
60	(011) (111)

Таблица 6

Влияние кислотности

Кислотность, pH	Ось текстуры
2,5	(011) слабо
3,5	Очень слабо
4,5	(011) отчетливо
5,3	(011) отчетливо

Выводы

Изучение ориентации кристаллитов в электролитических осадках показывает, что для никеля характерна ось текстуры (001), для кобальта (011) и железа (111). Однако, в зависимости от условий электролиза, этим основным осям сопутствуют дополнительные в самых различных комбинациях. Условия электролиза, состав электролита могут изменить характерную для данного металла ось текстуры; сделать ее дополнительной или исключить совсем. Особенно сильно влияет изменение условий электролиза на степень совершенства анизотропии. Так, например, изменение плотности тока при осаждении железа и кобальта приводило к наличию на рентгенограммах пятен, размеры которых колебались от 1—2 до 5—7 мм, что свидетельствует о весьма различных степенях совершенства текстуры.

Электролитические осадки железа могут иметь ориентацию кристаллитов по оси (111) и (001); в отдельных случаях появляется дополнительная ось ориентации (112). Наиболее ярко выражена текстура осадков, полученных из ванн со значительным содержанием хлор-иона. В осадках, полученных из ванн без содержания хлористых солей, степень совершенства ориентации меньшая. Из всех образцов, исследованных рентгенографически, наиболее совершенную степень анизотропии показали осадки, полученные из ванны 6 при $D_k = 3$ А/дм² и ванны 5 при $D_k = 5$ А/дм².

Изменение плотности тока влияет на степень совершенства текстуры электролитического железа. С изменением плотности тока меняется и ось текстуры. Для каждого состава электролита существует оптимальная плотность тока, позволяющая получить наиболее ярко выраженную ориентацию. В случае высоких плотностей тока осадки почти не обнаруживают текстуры. Для кобальтовых осадков наблюдается улучшение степени совершенства текстуры по мере усложнения состава электролита, ведущего к более стабильным условиям осаждения. Ориентация идет лишь в направлении одной оси (011).

Наиболее совершенно анизотропия выражена в осадках, полученных при плотности тока от 1,5—4 А/дм².

Изменение температуры электролита не изменяет оси текстуры. Лучшие результаты получаются при $t = 40—50°$ С. При низких значениях pH ориентация кристаллитов очень мала. Металлографическое изучение осадков железа, кобальта показывает, что степень совершенства ориентации кристаллитов выше у более мелкокристаллических осадков.

Это наблюдение совпадает с выводами ряда авторов [4, 14, 15], сделанными ими в отношении осадков хрома, цинка, и никеля.

Казанский
химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила
14.XII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Горбунова, П. Д. Данков, Усп. химии, 17, 710, 1948.
2. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд-во АН СССР, 1950.
3. К. М. Горбунова, П. Д. Данков, Журн. физ. химии, 23, 616, 1949.
4. В. В. Михайлов, Усп. химии, 18, 724, 1949.
5. С. П. Макарьева, Изв. АН СССР, Серия хим. 5,6, 1938.
6. Ю. В. Баймаков и М. И. Замоторин, Тезисы, Совещание по электрохимии, 1950.
7. Н. Т. Кудрявцев, Гальванотехника, 1940.
8. Э. С. Саркисов, Изв. АН СССР, Отд. мат. естеств. наук, № 2, 421, 1937.
9. F. Kirchner, Ann. Phys., 69, 59, 1924.
10. R. Glocker u. E. Kaupp, Zs. f. Phys., 24, 121, 1924.
11. G. Finch, Trans. Farad. Soc., 1051, 1935.
12. Ф. М. Перельман, А. Я. Зворыкин и Н. В. Гудима, Кобальт, Изд-во АН СССР, 1949.
13. Bosorth, Phys. Rev., 26, 390, 1925.
14. А. К. Шевелев, Журн. техн. физики, 16, 1299, 1946.
15. С. М. Кочергин, Журн. техн. физики, 16, 1325, 1946.

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ СИНТЕЗА АММИАКА

II. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ НА ЖЕЛЕЗНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ВДАЛИ ОТ РАВНОВЕСИЯ

С. Л. Киперман и В. Ш. Грановская

В первом сообщении [1] авторами было показано, что порядок реакции синтеза аммиака на осмиевом катализаторе при значительном удалении от равновесия меняется. В области относительных выходов аммиака выше 0,2 скорость реакции ω отвечает уравнению:

$$\omega = k_1 \frac{P_{N_2} P_{H_2}^{1,5}}{P_{NH_3}} - k_2 \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1,5}} \tag{1}$$

(k_1 и k_2 — постоянные, P_{N_2}, P_{H_2} и P_{NH_3} — парциальные давления газов), являющемуся частным случаем общего уравнения

$$\omega = k_1 P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^3}\right)^{\alpha} - k_2 \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3}\right)^{1-\alpha} \tag{2}$$

при $\alpha = 0,5$ [2].

В области относительных выходов аммиака 0,2 ÷ 0,005 кинетика реакции на том же осмиевом катализаторе описывается уравнением:

$$\omega = k_1 P_{N_2}, \tag{3}$$

которое формально отвечает уравнению (2) при $\alpha = 0$ [вторым членом правой части уравнения (2) можно пренебречь, так как реакция протекает вдали от равновесия].

Указанное изменение порядка реакции предусматривается теорией синтеза аммиака [3] и обусловлено изменением степени покрытия поверхности катализатора азотом.

Кинетика синтеза аммиака на железе согласно ряду авторов отвечает уравнению (1) [2—8]. В цитированных работах реакция изучалась при не очень большом удалении от равновесия.

Ниже изложены данные о кинетике синтеза аммиака на железе при атмосферном давлении в области значительного удаления от равновесия

Методика эксперимента

Описание прибора и методики работы дано ранее [1]. Нанесенные железные катализаторы 1 и 2 были промотированы различным образом. В течение всей работы каждый катализатор находился в атмосфере азотоводородной смеси.

Изучалась зависимость выхода аммиака от объемной скорости и температуры. Для расчета относительных выходов (т. е. отношения фактического содержания аммиака к равновесному) использовались данные Ларсона и Доджа [9]. Выход аммиака определялся после прохождения через катализатор в данных условиях не менее 20 л газовой смеси. Каждый опыт повторялся. Постоянство активности контролировалось после каждого опыта.

Результаты опытов

В табл. 1 представлены результаты опытов при 475° С для катализатора 1.

В табл. 2 даны результаты опытов на катализаторе 2 для температур 500 и 550° С

Таблица 1

Синтез NH_3 на катализаторе 1 при 1 атм, 475°C, $P_{H_2}:P_{N_2}=3:1$

Объемная скорость, V час$^{-1}$	Выход NH_3, объемн. %	Относит. выход, x	$k\cdot 10^{-3}$ [выч. по уравнению (5)]
13 550	0,110	0,669	4,0
61 000	0,057	0,350	4,0
85 500	0,049	0,297	4,0
86 000	0,048	0,294	3,9
90 500	0,047	0,288	3,9

Таблица 2

Синтез NH_3 на катализаторе 2 при 1 атм, $P_{H_2}:P_{N_2}=3:1$

Температура, °C	Объемная скорость, V час$^{-1}$	Выход NH_3, объемн. %	Относит. выход, x	$k'\cdot 10^{-3}$ [выч. по уравнению (6)]
500	11 000	$0{,}012_7$	0,102	1,1
	49 650	$0{,}002_6$	0,021	1,0
	59 250	$0{,}002_4$	0,020	1,2
	86 100	$0{,}001_7$	0,013	1,1
	97 500	$0{,}001_3$	0,010	1,0
550	32 200	$0{,}010_7$	0,141	
	47 250	$0{,}006_6$	0,086	4,1
	51 750	$0{,}005_7$	0,075	3,9
	75 250	$0{,}003_9$	0,051	3,8
	80 750	$0{,}003_7$	0,048	3,9
	108 500	$0{,}002_7$	0,036	3,9

В табл. 3 приведены результаты опытов, в которых определялась температурная зависимость скорости реакции.

Таблица 3

Синтез NH_3 на катализаторе 2 при $V=50000$ час$^{-1}$, 1 атм $P_{H_2}:P_{N_2}=3:1$

Температура, °C	Выход, NH_3 объемн. %	Относит. выход, x	$k'\cdot 10^{-3}$ выч. по ур-нию (6)
550	$0{,}005_5$	0,072	3,7
500	$0{,}003_9$	0,031	1,6
550	$0{,}005_5$	0,072	3,7

Обсуждение результатов

Из таблиц видно, что относительные выхода аммиака изменялись для катализатора 1 от 0,67 до 0,29, а для катализатора 2 от 0,14 до 0,01. Реакция на катализаторе 2, обладавшем невысокой активностью, протекала,

таким образом, в значительном удалении от равновесия, чего не было достигнуто на катализаторе 1.

Для интерпретации результатов воспользуемся, как и прежде [1, 4], соотношением

$$-\lg P_{NH_3} = \text{const} + \frac{1}{1+2\alpha}\lg V, \tag{4}$$

справедливым для выходов NH_3, не очень близких к равновесным, если выполняется уравнение (2). Экспериментальные данные на логарифмическом графике ложатся на прямую, наклон которой отвечает $\alpha = 0{,}5$. В последнем столбце табл. 1 приведены константы k, вычисленные по уравнению (1) в интегральной форме [2] для стехиометрического состава смеси:

$$k = -0{,}5VP^{0,5}\ln(1-x^2) \tag{5}$$

(P — общее давление). Экспериментальные данные, приведенные в табл. 2, на логарифмическом графике ложатся на прямую, наклон которой отвечает $\alpha = 0$.

Константы k', приведенные в последнем столбце табл. 2 и 3, вычислены по уравнению (3) в интегральной форме [1]:

$$k' = Vx. \tag{6}$$

Как видно из таблицы, константы, вычисленные для относительных выходов аммиака 0,10—0,01, сохраняют удовлетворительное постоянство. Следовательно, в данной области справедливо уравнение (3) и скорость реакции не зависит от парциальных давлений водорода и аммиака.

Таким образом, порядок реакции синтеза аммиака на железе меняется при достаточном удалении от равновесия. Выполнение уравнения (3) показывает, что реакция на катализаторе 2 протекает в области малых степеней покрытия поверхности азотом, как и при низких температурах, на осмиевом катализаторе [1].

Соответственно развитой ранее теории [3] можно ожидать, что на всех катализаторах синтеза аммиака при достаточно малых относительных выходах порядок реакции будет меняться.

Исходя из теории изменения порядка реакции синтеза аммиака [3], можно оценить величину теплоты адсорбции азота ε_0 на наиболее активных местах поверхности катализатора.

Для оценки этой величины воспользуемся данным ранее неравенством [3]:

$$\frac{\varepsilon_0}{4{,}6T} > \lg B - \lg P_{N_2} - 2\lg x, \tag{7}$$

где B — постоянная, равная для 450—500° С $1{,}6 \cdot 10^{11}$ атм. Подставляя $T = 773$, $P_{N_2} = 1/4$ атм, $x = 0{,}1$, получаем $\varepsilon_0 > 49\,000$ кал.

Из температурной зависимости k' (табл. 3) вычисляем энергию активации A [2], равную 23 000 кал. В данном случае A является кажущейся энергией активации синтеза аммиака. В самом деле, уравнение (6) может быть получено непосредственно интегрированием уравнения (3), причем

$$k' = \frac{273\varphi k_1 P_{N_2}}{(P_{NH_3})_{\text{равновесн.}}\ PT}, \tag{8}$$

где φ — свободный объем катализатора, или

$$k'T = \frac{273\varphi k_1}{4(P_{NH_3})_{\text{равновесн.}}} \tag{9}$$

(для стехиометрического состава смеси).

Константа k_1 из уравнения (3) связана с константой скорости адсорбции азота $(k_a')_0$ на местах с максимальной теплотой адсорбции соотношением [3

$$k_1 = \frac{(4k_a)_0}{\alpha^2 f^2}(1 - e^{-\alpha f/2})^2, \qquad (10)$$

где f — величина, обратно пропорциональная T.

Нетрудно видеть, что величина A, полученная из температурной зависимости T, должна выражаться следующим образом:

$$A = A_a^0 + Q + 2RT, \qquad (11)$$

где Q — тепловой эффект реакции

$$^1/_2 N_2 + {}^3/_2 H_2 = NH_2, \qquad (12)$$

а A_a^0 — энергия активации адсорбции на местах наиболее сильно адсорбирующих азот. Подставляя в уравнение (11) $A = 23\,000$, $T = 773$, $Q = 13\,000$, получаем $A_a^0 = 7000$ кал.

При приготовлении катализатора 1 железо наносилось на силикагель в количестве, достаточном для покрытия поверхности силикагеля монослоем. Активность катализатора оказалась не выше активности железных катализаторов [2, 4, 8], площадь поверхности которых в 50—100 раз меньше площади поверхности силикагеля. Отсюда может быть сделан вывод, если считать, что удельная активность катализатора практически не меняется, то, повидимому, железо при нанесении на силикагель не образует монослоя, а собирается в отдельные кристаллические образования (см. так же [10]).

Выводы

1. Получены данные о кинетике синтеза аммиака при атмосферном давлении на двух образцах железного катализатора.

2. При значительном удалении от равновесия, когда содержание аммиака в газовой фазе мало, порядок реакции меняется. В области малых относительных выходов аммиака 0,1 ÷ 0,01 кинетика реакции отвечает уравнению $\omega = k_1 P_{N_2}$, т. е. скорость реакции не зависит от парциальных давлений водорода и аммиака, аналогично тому, как это наблюдалось ранее на осмиевом катализаторе.

3. Изменение порядка реакции синтеза аммиака, обусловленное изменением степени покрытия поверхности катализатора азотом, подтверждает развитые ранее представления.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
27.XII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Л. Киперман и В. Ш. Грановская, Журн. физ. химии, 25, 557, 1951.
2. М. И. Темкин и В. М. Пыжев, Журн. физ. химии, 13, 951, 1939.
3. М. И. Темкин и С. Л. Киперман, Журн. физ. химии, 21, 927, 1947.
4. С. Л. Киперман и М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 20, 369, 1946.
5. В. А. Ройтер, Журн. физ. химии, 14, 1229, 1940.
6. И. П. Сидоров и В. Д. Лифшиц, Журн. физ. химии, 21, 1177, 1947, 26, 538, 1952.
7. P. H. Emmett a. J. T. Kummer, Ind. Eng. Chem., 35, 677, 1943.
8. М. И. Темкин, С. Л. Киперман, Л. И. Лукьянова, ДАН, 74, 763, 1950.
9. A. Larson a. R. Dodge, Journ. Amer. Chem. Soc., 45, 2918, 1923.
10. С. Л. Киперман и М. И. Темкин, Проблемы кинетики и катализа, 6, 206, 1949.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

II. РЕНТГЕНОГАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТЕТРАФЕНИЛЬНЫХ СОЕДЕНЕНИЙ КРЕМНИЯ, ОЛОВА И СВИНЦА

И. Г. Исмаилзаде и Г. С. Жданов

В работе [1] исследован изоморфизм и морфотропные переходы в кристаллах некоторых тетрафенильных соединений кремния, олова и свинца. В данной работе определены структуры тетрагональных кристаллов $Me(C_6H_5)_4$, $Me = Si, Sn, Pb$ и структуры молекул этих соединений, а также рассмотрены следующие вопросы: 1) влияние межмолекулярного взаимодействия в кристалле на структуру молекул, 2) влияние тяжелого атома на локализацию легких атомов при помощи рядов электронной плотности. В свободных молекулах типа $MeAr_4$ четыре связи Me — Ar направлены к вершинам правильного тетраэдра (валентные углы 109°29′). В молекулярном кристалле молекулы останутся неизменными, если принять жесткость внутри молекулярных связей. Так как представление об абсолютно жестких связях является фикцией, то межмолекулярное взаимодействие должно приводить к деформации молекул в кристалле. Эта деформация идет в направлении понижения общей энергии кристаллической решетки, включая изменение энергии самой молекулы. Из-за малой величины межмолекулярного взаимодействия, в сравнении с внутримолекулярными силами химической связи, деформирующее влияние поля кристалла на структуру молекулы должно быть незначительным. Изменения межатомных расстояний в молекулах должны лежать в пределах сотых долей ангстрема и изменения валентных углов — в пределах нескольких градусов. Деформация валентных углов возможна, если симметрия молекулы выше симметрии комплекса, занимаемого ею в решетке кристалла. В исследованных нами случаях это условие выполнялось, поэтому в принципе можно было ожидать указанных эффектов взаимодействия. Неясным оставался вопрос о возможности их измерения в пределах точности рентгеновских методов. Работа показала, что для тетрафенил-кремния деформация молекулы обнаруживается на проекции электронной плотности.

Принципиальная расшифровка структур

Принципиальная расшифровка структур производилась и предполажении правильной тетраэдрической симметрии молекул и постоянства внутримолекулярных расстояний [2]. В таком случае структура кристаллов определяется двумя параметрами: углом поворота φ молекулы около тетрагональной оси и углом поворота ψ фенильных колец около связей Me — C. Исходным принимаем положение, при котором плоскость фенильного кольца образует с плоскостью xy наименьший угол ($\gamma_0 = 35°16′$). Для отыскания этих параметров были использованы методы изоморфного замещения и геометрического анализа.

а) Анализ интенсивности при изоморфном замещении. Рентгенограммы изоморфных кристаллов снимались и проявлялись в одинаковых условиях. Интенсивности оценивались при помощи марок почернения [3]. Для тетрафенил-олова интенсивности из-

мерялись* также на установке со счетчиком по методу интегрального счета [4]. Интенсивности, полученные фотографическим путем и при помощи счетчика, дали хорошее совпадение. Точность определения структурных амплитуд мы оцениваем в 10—15%. При определении структурных амплитуд учитывался множитель Лорентца поляризации, а для кристаллов тетрафенилолова и свинца — еще и множитель поглощения. Экспериментальные $F\ (hko)$ для трех изоморфных кристаллов изображены на рис. 1. Для рефлексов с $h + k = 2n\ F_c\ (hk0) = 2f + F_c\ (hk0)$, где $F_c\ (hk0)$ — доля структурной амплитуды, обусловленная фенильными группами без учета атомов водорода.

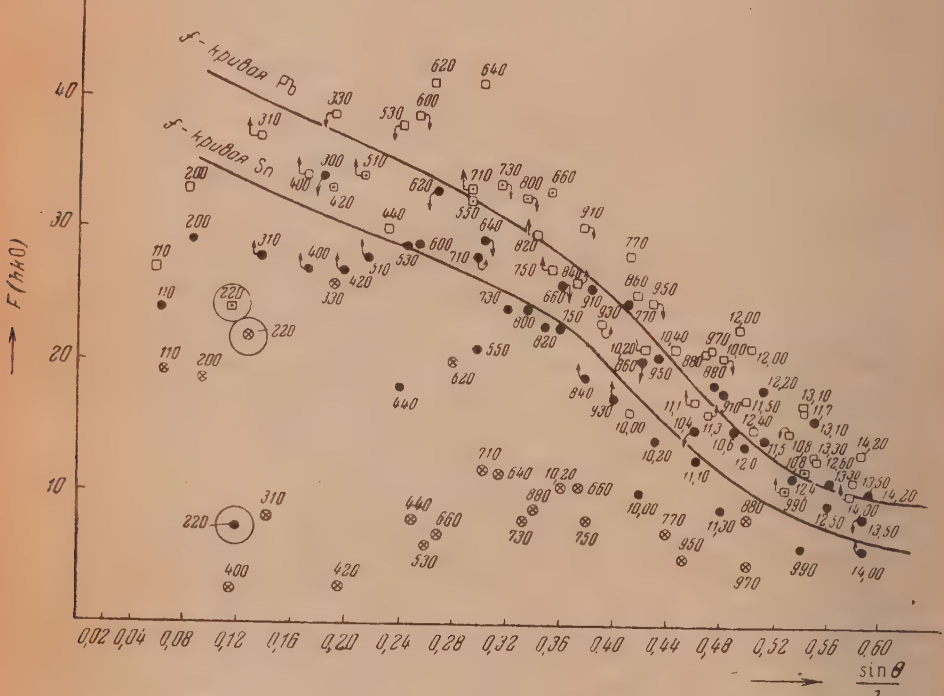


Рис. 1. ⊕ $Si\ (C_6H_5)_4$; ○ — $Sn\ (C_6H_5)_4$; □ — $Pb\ (C_6H_5)_4$

Сравнение интенсивностей одинаковых рефлексов с $h + k = 2n$ во многих случаях позволило определить знаки $F_c(hk0)$ и установить приближенные значения параметров φ и ψ. Например, $F_c(220) < 0$, так как $F(220)$ — полная структурная амплитуда для $Sn(C_6H_5)_4$ меньше, чем для кристаллов с кремнием или свинцом; $F_c(330) > 0$, так как $/F\ (330)/$ монотонно изменяется при изоморфном замещении. Для рефлексов типа $hh0$ было найдено, что для 1, 2, 4 и 5-го порядков знак F_c — отрицательный, а для 3 и 6-го порядков — положительный. Эти данные были использованы при нахождении параметров φ и ψ.

Структурные амплитуды для тетрафенилкремния были вычислены в широком диапазоне углов φ и ψ при значениях ковалентных радиусов $r_{Si} = 1{,}17$ Å и $r_C = 0{,}73$ Å. Принятие вместо обычно тетраэдрического ковалентного радиуса атома углерода, равного $r_C = 0{,}77$ Å, величины $r = 0{,}73$ Å обусловлено тем, что в бензольном кольце атомы углерода находятся в sp^2-состоянии и поэтому не обладают тетраэдрической симметрией.

---

* Измерения выполнены Н. Н. Коломойченко под руководством Г. А. Гольдера, за что выражаем им нашу искреннюю признательность.

Учитывалось ослабление рассеяния, вызванное тепловым движением. Сравнение с опытными данными дало лучшее согласие при $\varphi = +(6-8^\circ)$ и $\psi = -(35-40^\circ)$. Однако для некоторых рефлексов (например, 550) наблюдались заметные отклонения. В качестве одной из возможных причин этого было указано на деформацию валентных углов в молекуле тетрафенилкремния.

Аналогичные расчеты интенсивностей для тетрафенилолова привели к значениям параметров $\varphi \approx 10^\circ$ и $\psi \approx -50^\circ$.

б) Геометрический анализ. Геометрический анализ проводился аналитическим способом. В элементарной ячейке имеем: 1) молекулы A в вершинах ячеек и 2) молекулы B в центрах ячеек. Геометрический

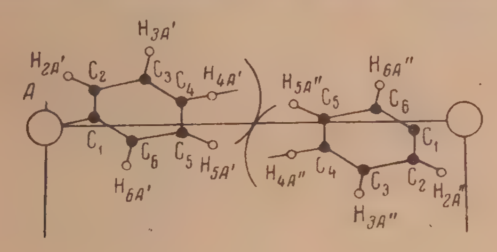


Рис. 2

анализ показал, что в изолированной молекуле $Me(C_6H_4)_5$ внутримолекулярные стерические факторы не накладывают никаких ограничений на величину угла ψ. Возможно, в частности, $\psi = 0$. В кристалле такое положение фенильных групп невыгодно из-за слабого взаимодействия между группами соседних молекул. Фенильные группы поворачиваются около линий связи Me — C. Однако такой поворот возможен до тех пор, пока расстояние между атомами водорода $H_{5A'}$ и $H_{5A''}$ соседних молекул A_1 и A_2 (рис. 2) не уменьшится до величины межмолекулярного расстояния $2r_H = 2{,}4$ Å. На рис. 3 показаны изменения расстояний $H_{4A'} - H_{4A''}$ и $H_{5A'} - H_{5A''}$ в зависимости от значений параметров φ и ψ при нормальных углах связей в тетрафенилкремнии.

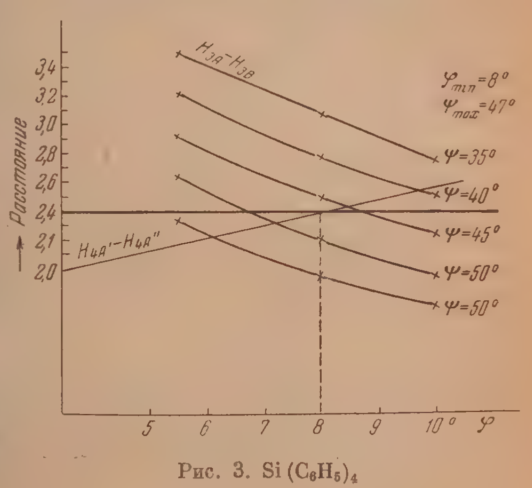


Рис. 3. $Si(C_6H_5)_4$

Точки пересечения кривых $H_{4A'} - H_{4A''}$ и $H_{5A'} - H_{5A''}$ с прямой, отсекающей отрезок в 2,4Å по оси ординат, дают наименьшее значение угла $\varphi_{мин} = 8^\circ$ и наибольшее значение угла $\psi_{макс} = 47^\circ$, возможного при $\varphi_{мин} = 8^\circ$. При неправильном тетраэдрическом угле величина $\varphi_{мин}$ уменьшается. Например, при угле C — Si — C, равном 104 и 113°, угол $\varphi_{мин} = 7^\circ$.

Аналогичным путем было найдено, что для кристаллов $Sn(C_6H_5)_4$ и $Pb(C_6H_5)_4$ соответственно $\varphi_{мин} = 6^\circ30'$, $\psi_{макс} = 51^\circ20'$ и $\varphi_{мин} = 5^\circ30'$, $\psi_{макс} = 50^\circ30'$.

Таким образом, геометрический анализ показывает закономерное изменение углов φ и ψ при переходе от $Si(C_6H_5)_4$ и $Pb(C_6H_5)_4$, а именно: с увеличением порядкового номера атома металла угол φ монотонно убы-

вает, тогда как ψ возрастает. Этот вывод и найденные из геометрического анализа значения параметров $\varphi_{мин}$ и $\psi_{макс}$ находятся в удовлетворительном согласии с результатами ранее проведенного анализа по интенсивностям.

Построение двухмерных рядов электронной плотности

Для центросимметричного кристалла проекция электронной плотности $\rho(xy)$ имеет следующий вид:

$$\rho(xy) = \frac{1}{[ab]} \sum_{-\infty}^{+\infty} h \sum_{-\infty}^{+\infty} k F(hk0) \cos 2\pi (hx + ky) =$$
$$= \frac{1}{[ab]} \sum_{-\infty}^{+\infty} h \sum_{-\infty}^{+\infty} k F(hk0) \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky -$$
$$- \frac{1}{[ab]} \sum_{-\infty}^{+\infty} h \sum_{-\infty}^{+\infty} k F(hk0) \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky. \quad (1)$$

Для $F(hk0)$ с $h + k = 2n$ в пространственной группе D_{2d}^4:

$$F(hk0) = F(kh0) = F(\bar{h}k\,0). \quad (A)$$

Для $F(hk\,0)$ с $h + k = 2n + 1$ имеет место

$$F(hk0) = -F(kh0) = -F(hk0). \quad (B)$$

Поэтому при суммировании ряда для (A) остаются только члены с косинусами, а для (B) — только с синусами.

Для кристаллов $Sn(C_6H_5)_4$ и $Pb(C_6H_5)_4$, благодаря преобладающей рассеивающей способности тяжелых атомов олова и свинца, знаки всех структурных амплитуд $F(hk0)$ с $h + k = 2n$ положительны. Однако для легкого атома кремния этого сказать нельзя, и поэтому для кристалла $Si(C_6H_5)_4$ знаки некоторых $F(hk\,0)$ были определены непосредственно из диаграммы (рис. 1), знаки остальных $F(hk\,0)$ — расчетным путем при выбранных значениях параметров φ и ψ.

В рефлексах $hk0$ с $h + k = 2n + 1$ атомы металла в рассеянии не участвуют, и поэтому для всех трех кристаллов знаки $F(hk\,0)$ этих рефлексов определялись расчетным путем при нижеследующих значениях параметров φ и ψ:

$Si(C_6H_5)_4$ $\varphi = 8°$, $\psi = -40°$;
$Sn(C_6H_5)_4$ $\varphi = 8°$, $\psi = -45°$,
$Pb(C_6H_5)_4$ $\varphi = 8°$, $\psi = -50°$.

Суммирование ряда производилось с подразделением периода решетки на 48 частей. На проекциях электронной плотности $\rho(x, y)$ всех трех кристаллов были разрешены как атомы металла, так и все шесть независимых атомов углерода.

а) К р и с т а л л $Si(C_6H_5)_4$. По средней ширине фенильного кольца на проекции $\rho(x, y)$, равной 1,95 Å, было найдено значение параметра $\psi \approx -37° \pm 2°$. Величина угла φ, полученная непосредственно из проекции $\rho(x,y)$, равнялась $\varphi = 7°$.

Проверка знаков структурных амплитуд $F(hk0)$ для $\varphi = 7°$ и $\psi = -37°$ дала изменение знака только у $F(440)$. Из уточненного ряда электронной плотности $\rho(x,y)$ получено $\varphi = 8° \pm 1°$ и $\psi = -37° \pm 2°$ (рис. 4).

В табл. 1 приведены координаты атомов углерода, полученные из уточненного ряда, их отклонения от теоретических значений при правильном тетраэдрическом угле ($\eta_0 = 35°16'$) и при угле 104° ($\eta = 38°$) и параметров $\varphi = 8°$ и $\psi = -37°$.

Как видно из табл. 1, при изменении правильного тетраэдрического

Таблица 1

Атомы	Из ряда $\rho(x, y)$		Рассчитанные при $\eta_0 = 35°16'$		Смещение в Å по направлению Si — C относительно положения	
	x	y	x	y	при $\eta_0 = 35°16'$	при $\eta = 38°$
C_1	0,130	0,014	0,136	0,019	0,070	0,011
C_2	0,131	0,096	0,137	0,106	0,070	0,034
C_3	0,230	0,124	0,234	0,120	0,046	0,022
C_4	0,331	0,036	0,336	0,047	0,057	0,011
C_5	0,324	—0,034	0,335	—0,039	0,125	0,022
C_6	0,233	—0,067	0,238	—0,053	0,057	0,034

угла на 5°30′ ($\eta = 38°$) теоретические положения атомов углерода гораздо лучше согласуются с экспериментальными, полученными из ряда электронной плотности $\rho(x, y)$.

На проекции электронной плотности кристалла $Si(C_6H_5)_4$ почти не заметны искажения в положении углеродных атомов, но здесь обнаружен интересный эффект, заключающийся в систематическом смещении в целом фенильных колец молекулы $Si(C_6H_5)_4$ от положения, отвечающего правильному тетраэдрическому углу в направлении к центральному атому. Величина этого смещения в среднем равна 0,07 Å. На рис. 4 пунктиром обведен шестиугольник, отвечающий теоретическому положению при допущении правильного тетраэдрического угла C — Si — C, равного 109°28′. Этот эффект можно истолковать либо как укорочение длины связи Si — C, принятой нами равной 1,90 Å, на 0,07 Å, т. е. до величины 1,83 Å, либо как отклонение углов связи C — — Si — C от значения 109°28′. Непосредственное определение длины связи Si — C, например, при помощи проекции (100) невозможно из-за малой длины оси [001] кристалла и наложения углеродных атомов при проектировании на (100). Однако укорочение связи Si—C до 1,83 Å означало бы уменьшение ковалентного радиуса углеродного атома до 0,66 Å, что весьма маловероятно при одинарной связи углеродного атома с атомом кремния. Так как в молекулах $Si(C_6H_5)_4$ атомы кремния обладают тетраэдрической симметрией, то уменьшение расстояния Si — C на 0,07 Å трудно приписать уменьшению ковалентного радиуса кремния. Поэтому наблюденный эффект мы истолковываем как искажение тетраэдрических углов C — Si — C, что является результатом межмолекулярного взаимодействия, возникающего при плотной упаковке этих молекул в кристаллической решетке. Величина этой деформации, исходя из проекции расстояния Si — C, равного 1,48 Å, определяется из

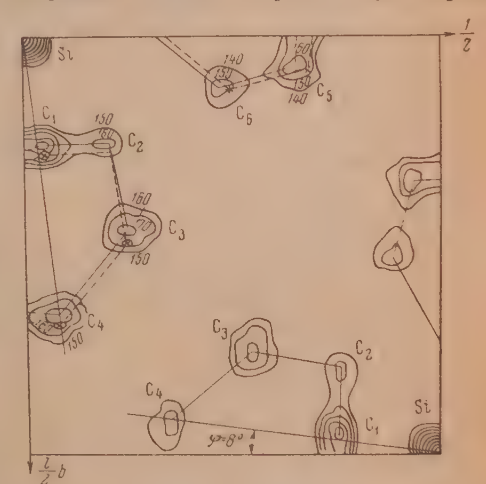


Рис. 4. Пунктир — положение фенильной группы при $\eta = 35°16$

$$\eta = \frac{1}{2}[180° - \angle C - Si - C] = \arccos\frac{1,48}{1,90} = 38°30' \pm 1°,$$

что соответствует отклонению углов связи C — Si — C от значения правильного тетраэдрического угла 109°28′ на величину ~ 6°, т. е. эти углы равны 104 и 113°.

Наличие указанного эффекта согласуется и с результатами геометрического анализа и анализа интенсивности рефлексов $hk0$.

б) Кристалл $Sn(C_6H_5)_4$. Для этого кристалла двухмерный ряд электронной плотности $\rho(x,y)$ был построен при $\eta_0 = 53°16'$, $\varphi = 8°$ и $\psi = -45°$ без учета (рис. 5) и с учетом (рис. 6) множителя поглощения.

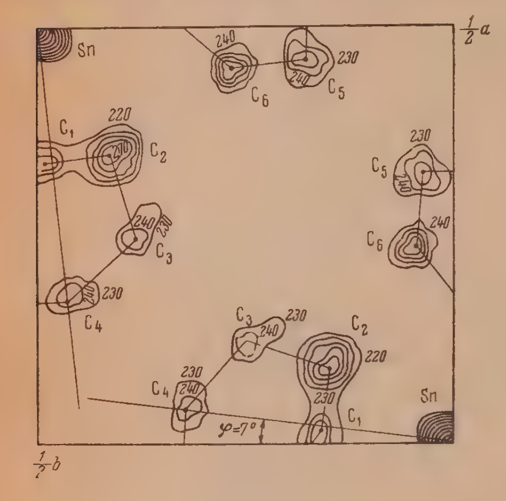


Рис. 5

На полученных проекциях, помимо атома металла, отчетливо разрешены все шесть независимых атомов углерода, но с заметной деформацией фенильных групп. Из проекции электронной плотности находим $\varphi = 6°30' - 7°$.

На проекции $\rho(x\ y)$, построенной с учетом множителя поглощения, деформация фенильных групп уменьшилась, но все же имеет место заметное возмущение. Из проекции $\rho(x,y)$ получены следующие значения параметров φ и ψ:

$$\varphi = 7° \pm 1° \quad \text{и} \quad \psi = 41°30' \pm 2°.$$

Ввиду деформации на проекции фенильных колец нельзя решить вопроса об изменении в этом кристалле правильных тетраэдрических углов C — Sn — C.

в) Кристалл $Pb(C_6H_5)_4$. При построении проекции электронной плотности на (001) знаки структурных амплитуд всех $F(hk0)$ с

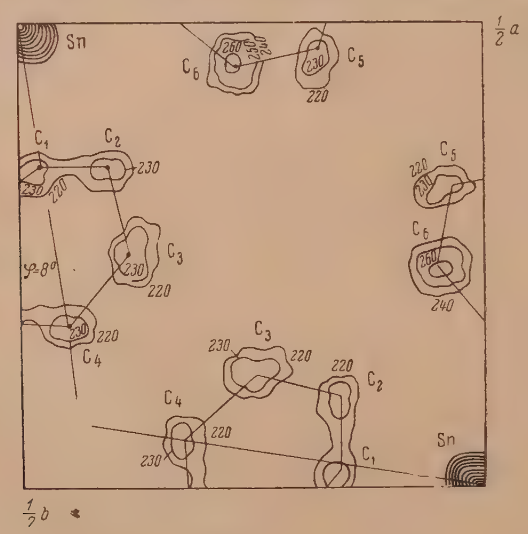


Рис. 6

$h + k = 2n + 1$ определялись по значениям параметров $\varphi = 8°$, $\psi = -45°$, полученным из геометрического анализа.

Таблица 2

Координаты углеродных атомов в кристалле $Sn(C_6H_5)_4$, полученные из ряда $\rho(x, y)$ и рассчитанные при $\varphi = 7°$; $\psi = 42°$

Атомы углерода	Из ряда $\rho(x, y)$		Расчетные при $\eta_0 = 36°16'$		Смещение в Å от положения при $\eta_0 = 35°16'$
	x	y	x	y	
C_1	0,155	0,019	0,146	0,018	0,112
C_2	0,153	0,095	0,155	0,095	0,036
C_3	0,248	0,119	0,240	0,107	0,175
C_4	0,324	0,045	0,298	0,042	0,138
C_5	0,320	−0,037	0,336	−0,035	0,210
C_6	0,234	−0,045	0,242	−0,047	0,091

На проекции $\rho(x,y)$ разрешены атомы свинца и все шесть назависимых атомов углерода. Однако кажущаяся деформация фенильных групп (рис. 7) еще больше, чем для $Sn(C_6H_5)_4$. Одна половина фенильного кольца $C_1 - C_2 - C_3 - C_4$ сильно деформирована. Вторая половина $C_4 - C_5 - C_6 - C_1$ имеет более правильную формулу; среднее значение полуширины фенильного кольца равно 0,775 Å, что дает $\psi = 50° \pm 2°$. Для другого параметра находим $\varphi = 5°30' \pm 1°$. Пересчет для $\varphi = 5°30'$ и $\psi = -50°$ не дал изменения знаков $F(hk0)$.

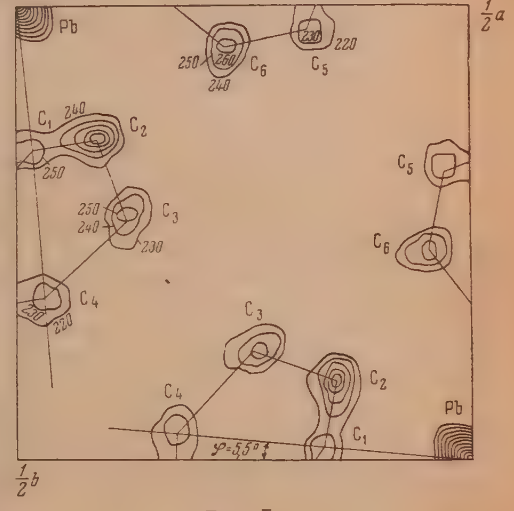


Рис. 7.

Проверка и уточнение структуры

а) Геометрический анализ. Так как результаты построенных для кристаллов $Si(C_6H_5)_4$, $Sn(C_6H_5)_4$ и $Pb(C_6H_5)_4$ проекций электронной плотности хорошо согласуются с выводами геометрического анализа, проведенного для двух соседних молекул типа A, то мы проверили значения параметров φ и ψ, полученные из рядов, для контактов соседних молекул типа A и B. Легко заметить, что наиболее близко друг к другу подходят нижние или верхние фенильные кольца двух соседних молекул типа A и B, причем из всех углеродных и водородных атомов наименьшее расстояние должно быть между атомами C_{5A} и C_{4B}, C_{4A} и C_{4B}, H_{5A} и H_{4B} и C_{4B}. Значения межатомных расстояний, полученных при правильных тетраэдрических углах C — Me — C и $\varphi = 8°$; $\psi = -37°$ для кристалла $Si(C_5H_5)_4$, $\varphi = 7°$, $\psi = -42°$ для кри-

Таблица 3

Межатомные расстояния в Å

	$Si(C_6H_5)_4$	$Sn(C_6H_5)_4$	$Pb(C_6H_5)_4$
$C_{5A} - C_{4B}$	3,57	3,54	3,49
$C_{4A} - C_{4B}$	3,96	3,80	3,90
$H_{5A} - H_{4B}$	3,01	2,59	2,38
$H_{4A} - C_{4B}$	3,16	2,98	3,27

сталла $Sn(C_6H_5)_4$ и $\varphi = 5°30'$, $\psi = -50°$ для кристалла $Pb(C_6H_5)_4$ приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, все рассматриваемые атомы находятся друг от друга на дозволенных расстояниях.

Межплоскостные расстояния (C_6H_5) — (C_6H_5) двух соседних молекул одинакового типа для различных значений углов C — Me — C и ψ вычислены по формуле:

$$d = C \cos \eta \cos \psi, \qquad (2)$$

$$\eta = {}^1/_2\,[180° - \angle C - Me - C]$$

и приведены в табл. 4.

Таблица 4

Расстояние между плоскостями двух колес C_6H_5 соседних молекул (в Å)

Кристалл	$Si(C_6H_5)_4$		$Sn(C_6H_5)_4$		$Pb(C_6H_5)_4$		
η \ ψ	37°	39°	41°30′	43°	45°	47°	50°
35°16′ и	4,58	4,45	4,06	3,97	3,78	3,65	3,56
38°	4,52	4,34	—	—	—	—	—

Следовало бы ожидать, что аналогично ароматическим кристаллам для обеспечения плотной упаковки фенильные кольца соседних молекул должны иметь наибольшее число касаний, что достигается при величине межплоскостного расстояния $(C_6H_5) - (C_6H_5)_4$, равного 3,44 Å. Для кристалла $Si(C_6H_5)_4$ это приводит к величине $\psi \approx 53°$. Но в этом случае расстояние между водородными атомами $H_{5A'}$ и $H_{5A''}$ ($H_{3A'}$ и $H_{3A''}$) при $\varphi = 8°$ равно примерно 2,05 Å, а при расстоянии $H_{5A'} - H_{5A''}$ равно 2,4 Å, что имеет место при $\varphi = 7°$, расстояние $H_{4A'} - H_{4A''} = 2{,}15$ Å.

Благодаря стерическому препятствию между атомами $H_{4A'}$, $H_{4A''}$ и $H_{5A'}$, $H_{5A''}$ углы поворота фенильных групп не могут равняться 53°, что соответствовало бы плотной упаковке фенильных слоев.

Таким образом, нами установлено, что вследствие отталкивания некоторых водородных атомов двух соседних молекул в $Si(C_6H_5)_4$ расстояние между фенильными слоями гораздо больше, чем в кристаллах ароматических соединений.

б) Расчет интенсивностей. Для каждого кристалла были вычислены структурные амплитуды $F(hk0)$ и сравнены с опытными. Для кристалла $Si(C_6H_5)_4$ были просчитаны четыре варианта:

1) $\eta_0 = 35°16'$, $\varphi = 8°$, $\psi = -37°$;
2) $\eta = 38°$, $\varphi = 8°$, $\psi = -37°$;
3) $\eta_0 = 35°16'$, $\varphi = 8°$, $\psi = -39°$;
4) $\eta = 39°$, $\varphi = 8°$, $\psi = -39°$.

Результаты расчетов приведены на графиках (рис. 8 и 9), показывающих, что вычисленные для этих вариантов структурные амплитуды $F(hk0)$ находятся в хорошем согласии с найденными из опыта. Лучшее соответствие имеет место при отклонении угла C — Si — C от правильного тетраэдрического угла на величину $5^1/_2°$—$6^1/_2°$. Это особенно хорошо видно для рефлексов с большими индексами. Для угла C — Si — C = 102° теоретический график $F(hk0)$ полностью повторяет экспериментальную

кривую. Сравнение структурных амплитуд $F\ (hk0)$ кристалла $Si\ (C_6H_5)_4$, рассчитанных при $\eta_0 = 35°16'$ и $\eta = 38—39°$ с опытными, говорит в пользу изменения в этом кристалле правильного тетраэдрического угла C — Si — — C до величины 104°.

Для кристалла $Sn\ (C_6H_5)_4$ структурные амплитуды $F(hk0)$ вычислены

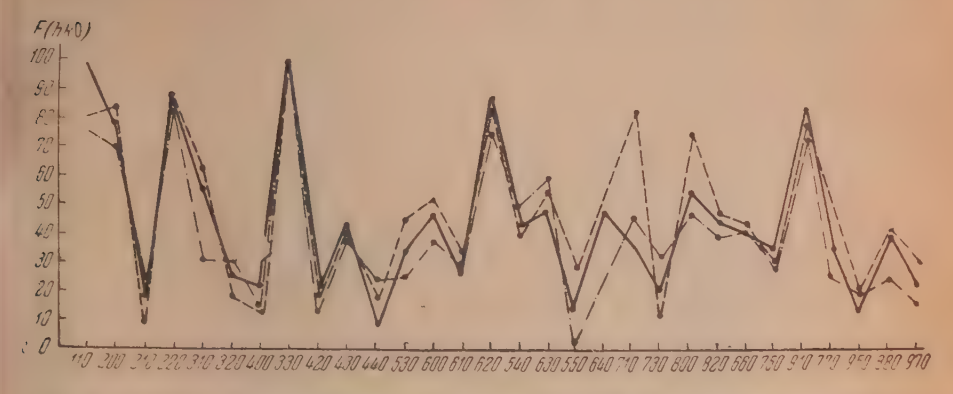


Рис. 8. $Si\ (C_6H_5)_4$. Сплошные линии — $F\ (hk0)$ при $\eta = 38°$; штриховые линии — $F(hk0)$ при $\eta_0 = 35°16$: штрих-пунктирные линии — $F\ (hk0)$ экспериментальные значения

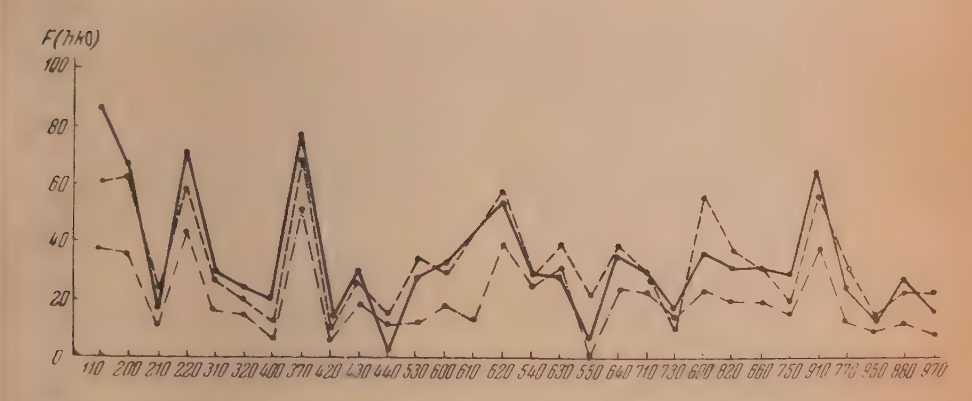


Рис. 9. $Si\ (C_6H_5)_4$. Сплошные линии при $\eta = 39°$: штриховые линии — $F\ (hk0)$ при $\eta_0 = 35°16'$; штрих-пунктирные линии — $F\ (hk0)$, экспериментальные значения

при $\eta_0 = 35°16'$, $\varphi = 7°$, $\psi = —42°$ и при $\eta = 39°$, $\varphi = 7°$ и $\psi = —42°$ (рис. 10), а для $Pb(C_6H_5)_4$ при $\eta_0 = 35°16'$, $\rho = 5°30'$, $\psi = —50°$ и $\eta = 39°$, $\varphi = 5°30'$, $\psi = —50°$ (рис. 11).

Для этих кристаллов рассчитанные при $\eta_0 = 35°16'$ и $\eta = 39°$ $F\ (hk0)$ хорошо согласуются с опытными, и трудно отдать предпочтение одному из этих вариантов.

Таким образом, по данным трех независимых методов были найдены усредненные значения параметров φ и ψ для рассматриваемых тетрафенильных кристаллов (табл. 5).

На рис. 12 показана проекция элементарной ячейки кристалла $Si\ (C_6H_5)_4$ на плоскость xy.

Таблица 5

Кристалл	Параметры	
	$\varphi°$	$\psi°$
$Si(C_6H_5)_4$	8 ± 1	$—37 \pm 2$
$Sn(C_6H_5)_4$	7 ± 1	$—42 \pm 2$
$Pb(C\ H_5)_4$	$5,5 \pm 1$	$—50 \pm 3$

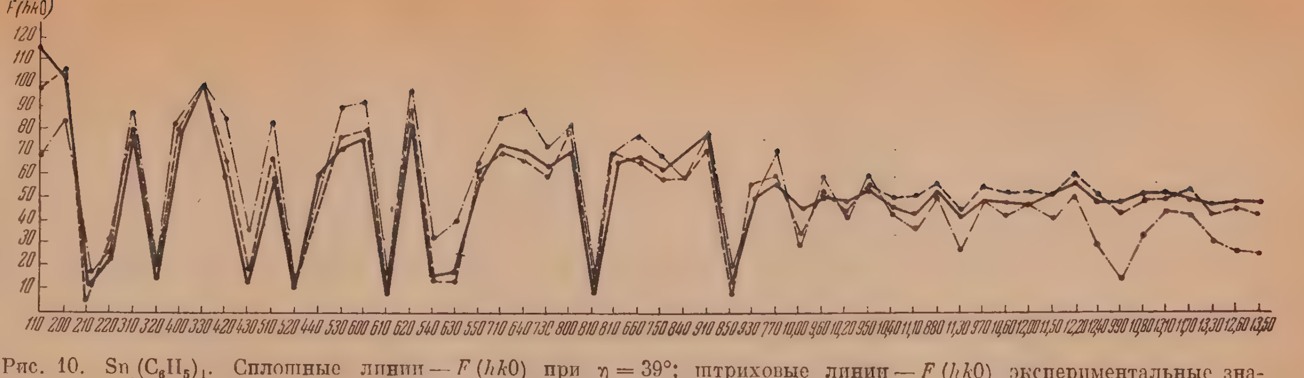


Рис. 10. $Sn(C_6H_5)_4$. Сплошные линии — $F(hk0)$ при $\eta = 39°$; штриховые линии — $F(hk0)$ экспериментальные значения (при учете множителя поглощения)

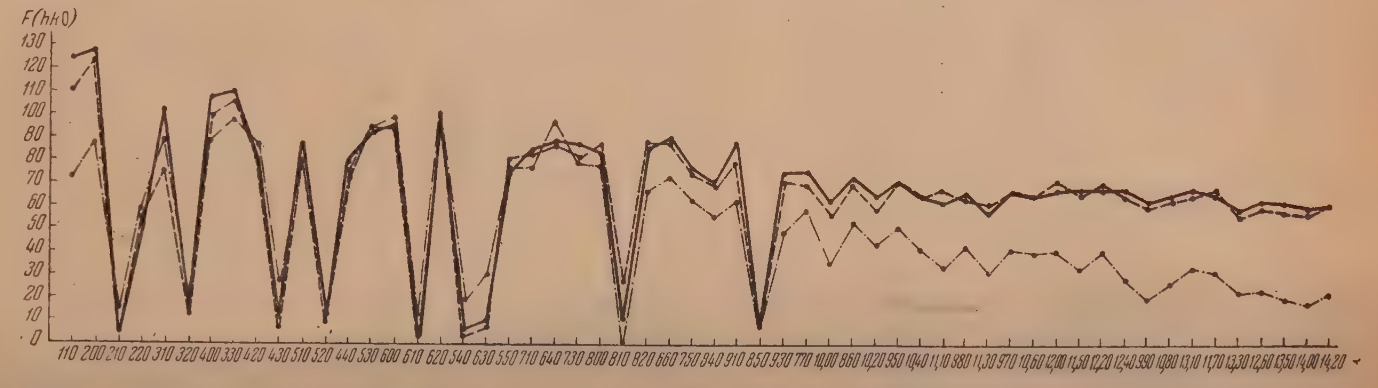


Рис. 11. $Pb(C_6H_5)_4$. Сплошные линии — $F(hk0)$ при $\eta = 39°$; штриховые линии — $F(hk0)$ при $\eta = 35°16'$; штрих-пунктирные линии — $\bar{F}(hk0)$ экспериментальные значения

Обсуждение результатов

Одним из основных методических вопросов, поставленных нами, являлось установление влияния тяжелого металлического атома на локализацию при помощи фурье-ряда легких атомов. Полученные проекции электронной плотности показали, что в случае легкого атома кремния это влияние, сказывающееся в искажении фенильных колец, весьма незначительно, а при переходе к более тяжелым атомам Sn и Pb оно возрастает.

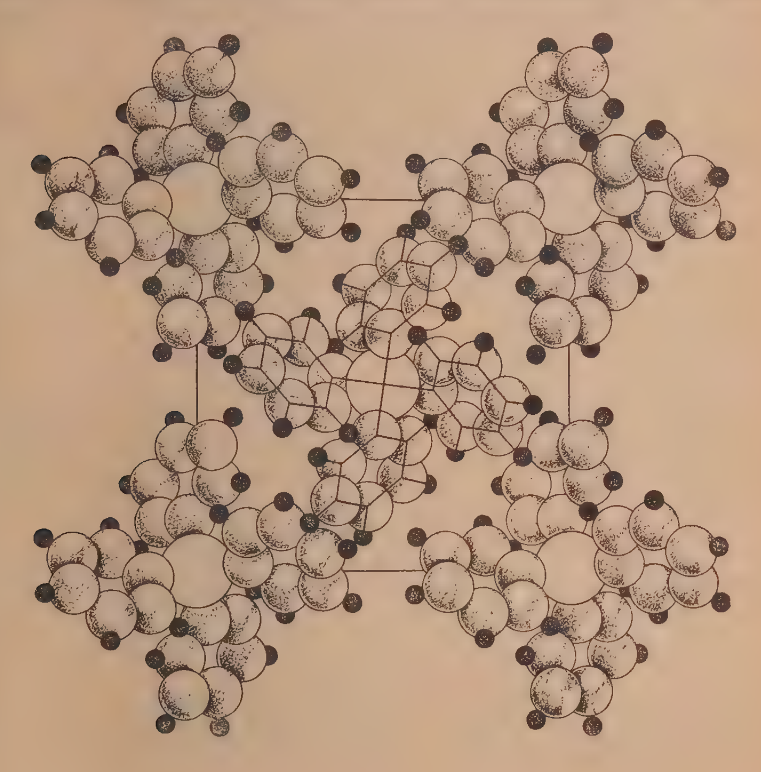


Рис. 12

Это искажение обусловлено в основном волнами обрыва, ложные максимумы которых, накладываясь на максимумы электронной плотности, смещают их в ту или иную сторону. Таким образом, наличие в решетке тяжелых атомов Sn и Pb приводит к весьма заметному искажению истинных положений легких атомов. При рентгеноструктурном исследовании кристаллов металлоорганических соединений на это обстоятельство должно быть уделено должное внимание.

Наше исследование доказывает ошибочность предположения Джорджа [5] о том, что в тетрафенильных кристаллах $\varphi = 45°$, т. е. проекции линии связей Me — C направлены под углом в 45° к осям x и y. Нами доказана также неверность утверждения Джиокомелло [6], что для кристалла $Pb(C_6H_5)_4$ угол $\varphi = 0$. Оба исследователя оставили неопределенными для рассматриваемых тетрафенильных кристаллов величины углов ψ.

Проведенный геометрический анализ и построенные проекции электронной плотности показали, что в исследованных нами соединениях средний ван-дер-ваальсовский радиус атома водорода равен 1,2 Å. Величина $r_H = 1,29$ Å, предложенная Маком [7], слишком велика.

Выводы

1. Тремя независимыми методами: анализом интенсивности рефлексов типа $hk0$, геометрическим анализом и построением двухмерного ряда электронной плотности расшифрованы структуры кристаллов $Si(C_6H_5)_4$, $Sn(C_6H_5)_4$ и $Pb(C_6H_5)_4$. Установлено, что с увеличением порядкового номера атома металла величина φ слегка уменьшается, ψ увеличивается.

2. Показана неправильность предположения Джорджа о том, что для всех тетрафенильных кристаллов угол $\varphi = 45°$, а также и ошибочность вывода Джиокомелло, который для кристалла $Pb(C_6H_5)_4$ дает $\varphi = 0°$ вместо $\varphi = 5°30'$.

3. Для кристалла $Si(C_6H_5)_4$ обнаружена небольшая деформация молекул под действием поля сил кристалла, заключающаяся в изменении валентного угла C — Si — C на величину $5\,^1/_2°$.

4. Показано влияние тяжелых металлических атомов на локализацию при помощи ряда электронной плотности легких атомов. Установлено, что с увеличением атомного номера тяжелого металлического атома его искажающее влияние возрастает. На проекциях электронной плотности кажущаяся деформация фенильных колец объясняется наложением волн обрыва.

5. Показано, что в кристалле $Si(C_6H_5)_4$ благодаря отталкиванию водородных атомов, нормальное для кристаллов ароматических соединений межплоскостное расстояние (C_6H_5) — (C_6H_5) заметно увеличивается.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
5.I.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Жданов и И. Г. Исмаилзаде, Журн. физ. химии, **24**, 1495, 1950.
2. Г. С. Жданов и И. Г. Исмаилзаде, ДАН, **68**, 95, 1949.
3. В. П. Котов и Г. С. Жданов, Журн. физ. химии, **15**, 918, 1941.
4. Г. С. Жданов и Г. А. Гольдер, Применение рентгеновских лучей к исследованию материалов (Сборник трудов 2-го Всесоюзного совещания), стр. 20, Машгиз, М.— Л., 1949.
5. W. H. George, Proc. Roy. Soc. (London) A, **113**, 585, 1927.
6. G. Giocomello, Gazz. Chem. Italiana, **684**, 22, 8, 1938.
7. E. Mack, Journ. Amer. Chem. Soc., **54**, 2141, 1932.

КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ АЗОТНОКИСЛОГО АММОНИЯ

III. КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЯ $NH_4NO_3(III) \rightarrow NH_4NO_3(IV)$

Б. В. Ерофеев и Н. И. Мицкевич

В [1] описан общий характер кинетики превращения модификации азотнокислого аммония IV в модификацию III, а в [2] изложены результаты исследования влияния условий предварительной обработки на скорость этого превращения. Одновременно с исследованием превращения NH_4NO_3 (IV) $\rightarrow$ NH_4NO_3 (III) проводились опыты по кинетике превращения модификаций азотнокислого аммония III $\rightarrow$ IV, результаты которых приводятся в данной статье.

Экспериментальная часть

Для измерения кинетики превращения использован дилатометрический метод. Описание дилатометра и порядка проведения опытов дано в [1]. Исследование проводилось на восьми препаратах азотнокислого аммония, описанных в [2]. Опыты с препаратами 2 и 3 проводились следующим образом: по окончании превращения IV $\rightarrow$ III при температуре, лежащей в интервале 33,6—38,1°, дилатометр с модификацией IV выдерживался от нескольких минут до 9 час. при температуре превращения IV $\rightarrow$ III, после чего проводилось превращение III $\rightarrow$ IV при температуре 29—31° (точка перехода 32,3°). При исследовании кинетики превращения на остальных препаратах, как правило, после превращения IV $\rightarrow$ III дилатометр прогревался до температуры 55—60° в течение 4—90 мин. и затем проводилось превращение III $\rightarrow$ IV при температуре ниже точки перехода; в некоторых опытах превращение (как и для препаратов 2 и 3 проводилось без нагрева до температуры 55—60°.

Результаты опытов

Скорость превращения модификаций азотнокислого аммония III $\rightarrow$ IV, как и скорость превращения IV $\rightarrow$ III [1], имеет автокаталитический характер. Это видно из рис. 1, на котором в качестве примера даны графики

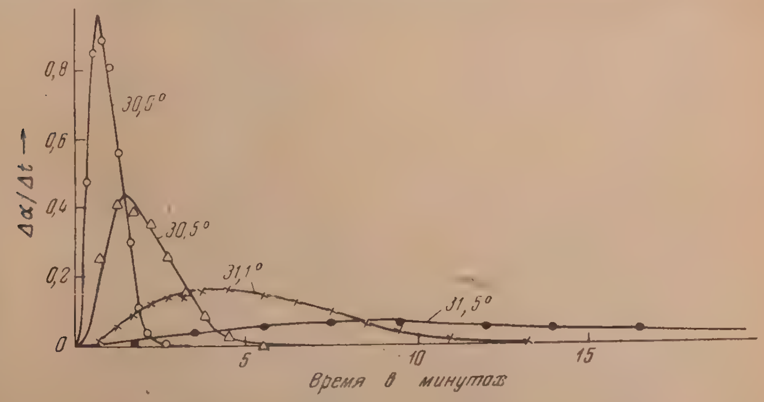


Рис. 1. Зависимость скорости от времени для превращения NH_4NO_3 III $\rightarrow$ IV. Препарат 3 (загрузка 3). ● — опыт 7 (163), 31,5°; × — опыт 12 (173), 31,1°; △ — опыт 16 (181), 30,5°; ○ — опыт 30 (209), 30,0°

скорость — время для ряда опытов с препаратом 3. Скорость во всех случаях растет от нулевого значения, достигает максимума, после чего

падает до нуля. По мере понижения температуры (удаление от точки перехода) скорость реакции увеличивается, и максимум колоколообразной кривой смещается влево, т. е. время достижения максимальной скорости уменьшается.

Результаты опытов по кинетике превращения модификаций азотнокислого аммония III → IV, проведенных с препаратами 3 и 5, приведены в табл. 1 и 2. Опытные данные для остальных препаратов согласуются с результатами, полученными для препаратов 3 и 5. Из непосредственного рассмотрения табл. 1 и 2 видно, что воспроизводимость опытов является

Таблица 1

Препарат 3 (загрузка 3). Основные данные кинетических опытов по превращению азотнокислого аммония III → IV

№ опытов	Общая нумерация	Температура превращения III→IV в °C	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$ макс	t макс в минутах	Продолжительность опыта в минутах	Время от окончания превращения IV→III в минутах	Температура предществ. превращения IV→III в °C
29	207	30,0	0,950	0,75	3	66	33,60
30	209	30,0	0,950	0,80	3	60	33,60
31	211	30,0	0,800	1,00	3	60	34,60
32	213	30,0	0,750	1,00	3	30	34,60
3	155	30,5	0,280	2,00	25	110	34,06
15	179	30,5	0,470	1,45	5	30	34,06
16	181	30,5	0,409	1,25	7	210	34,06
17	183	30,5	0,485	1,25	6	7	34,06
19	187	30,5	0,410	1,75	6	30	35,60
20	189	30,5	0,346	1,75	8	240	35,60
25	199	30,5	0,420	2,00	10	66	35,60
26	201	30,5	0,420	2,25	8	62	35,60
27	203	30,5	0,380	2,00	6	66	35,60
1	151	31,1	0,110	4,25	70	220	35,60
10	169	31,1	0,194	2,75	20	17	35,05
11	171	31,1	0,148	4,50	30	85	35,05
12	173	31,1	0,160	4,25	30	42	35,05
13	175	31,1	0,172	3,50	20	20	35,05
22	193	31,1	0,210	3,25	15	90	34,06
23	195	31,1	0,176	3,75	21	160	34,06
33	215	31,1	0,215	3,25	10	70	34,60
4	157	31,5	0,064	8,00	50	60	35,05
5	159	31,5	0,080	7,00	30	53	35,05
6	161	31,5	0,050	13,00	50	290	35,05
7	163	31,5	0,069	8,75	40	72	35,05
8	165	31,5	0,058	10,50	46	180	35,05
9	167	31,5	0,025	36,00	150	480	35,05
28	205	31,5	0,075	8,00	30	40	33,60

удовлетворительной; повторность опыта при соблюдении одинаковых предшествующих условий (температура и длительность выдержки) не оказывает существенного влияния на скорость превращения. (Ср. опыты 207, 209 и 211; 199, 201 и 203; 193 и 215; 157, 159 и 163 табл. 1, а также опыты 321 и 347, 305 и 307 табл. 2.)

Воспроизводимость результатов на различных препаратах можно видеть из данных приводимой ниже табл. 3, из которой видно, что для препаратов 2, 3, 4, 5 и 8 средние значения максимальной скорости (в опытах при одинаковой температуре) одинаковы в пределах ± 15%. Сушка препаратов 2, 3, 4, 5 и 8 проводилась в различных условиях. Совпадение скоростей для этих препаратов свидетельствует, таким образом, об отсутствии заметного влияния термического режима во время сушки на скорость превращения.

Длительная выдержка модификации III после превращения IV → III

Таблица 2

Препарат 5 (загрузка 5). Основные данные кинетических опытов по превращению азотнокислого аммония III → IV

№ опытов	Общая нумерация опытов	Температура превращения III→IV в °C	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$ макс	t макс в минутах	Продолжит. опыта в минутах	Время от окончания превращения IV→III в минутах	Время прогрева при 55—60° в минутах в °C
12	323	29,0	1,01	2,00	4,0	80	70
13	325	29,0	0,94	1,75	3,5	32	15
23	345	29,0	0,70	2,00	4,0	40	30
14	327	29,6	0,55	2,45	5,0	24	10
15	329	29,6	0,62	2,62	4,5	50	40
16	331	29,6	0,746	2,25	4,0	22	22
17	333	29,6	0,675	2,55	4,5	110	90
2	303	30,0	0,775	1,20	4,0	65	—
10	319	30,0	0,400	3,60	7,0	15	8
11	321	30,0	0,365	3,75	7,0	60	55
21	341	30,0	0,270	5,70	10,0	45	15
24	347	30,0	0,310	4,00	7,0	70	55
8	315	30,5	0,142	9,25	16,0	25	20
9	317	30,5	0,208	8,00	14,0	15	10
22	343	30,5	0,510	2,75	6,0	240	—
3	305	30,9	0,456	1,62	10,0	60	—
4	307	30,9	0,510	1,55	7,0	65	—
5	309	30,9	0,120	14,50	30,0	90	90
7	313	30,9	0,100	11,50	24,0	45	32

при температуре превращения (35,0 36,0°) ведет к уменьшению скорости последующего превращения III → IV. Так, например, опыты 5, 6 и 9 (159, 161 и 167) с препаратом 3, проведенные при температуре 31,5°, соответственно через 53, 290 и 480 мин. после окончания превращения IV → III, показывают значительную разницу в величине максимальной скорости. В опыте 5 (159) $\Delta\alpha/\Delta t_{\text{макс}} = 0{,}080$ мин$^{-1}$, в опыте 6 (161) $\Delta\alpha/\Delta t_{\text{макс}} = 0{,}050$ мин$^{-1}$ и в опыте 9 (167) — соответственно 0,025 мин$^{-1}$. Превращение IV → III, предшествовавшее этим опытам, проводилось при 35,05°. В этих опытах дилатометр с модификацией IV перед превращением IV → III длительно выдерживался при комнатной температуре, благодаря чему обеспечивалась одинаковая скорость превращений IV → III. Таким образом, на превращение III → IV в этих опытах влияние могла оказывать только продолжительность прогрева модификации III при 35,05°. Как видно из вышеприведенных данных, чем больше время выдержки после превращения IV → III при температуре опыта, тем меньше скорость превращения III → IV. Одновременно изменяется и доля прореагировавшей модификации III, соответствующая наступлению максимума скорости. Если для опыта 5 (159) максимум скорости достигался при прореагировании 32% модификации III, для опыта 6 (161) при прореагировании 38%, то для превращения 9 (167) максимум скорости достигается при прореагировании 51% модификации III в IV. На рис. 2 дана графическая зависимость максимальной скорости превращения III → IV от времени предшествующей выдержки модификации III при температуре 35,05° для опытов с препаратом 3. Как видно из рис. 2, при увеличении времени выдержки скорость превращения непрерывно уменьшается, причем при выдержке в 8 час. скорость оказывается примерно в три раза меньше, чем скорость в опыте без выдержки. Значение последней находится из графика экстраполяцией.

В опытах с остальными препаратами после превращения IV → III в большинстве случаев производился прогрев дилатометра до температуры 55—60° и затем уже проводилось превращение III → IV. Как видно из табл. 2, прогрев модификации III при температуре 55°—60° ведет

к уменьшению скорости последующего превращения III → IV от 2 (для более низких температур) до 5 раз (для более высоких температур, близких к точке перехода). Так. в опыте 4(307) с препаратом 5, проведенном при температуре 30.9° (см. табл. 2). сразу после превращения IV → III, $\Delta\alpha/\Delta t_{макс}$ = 0.510 мин$^{-1}$; а в опыте 5 (309) с этим же препаратом, проведенном при той же температуре (30,9°), но после предварительного прогрева дилатометра с модификацией III в течение 90 мин. при температуре 55—60° $\Delta\alpha/\Delta t_{макс}$=0,120 мин$^{-1}$, т. е. в 4,5 раза меньше, чем в опыте 4 (307).

При дальнейшем исследовании было установлено, что достаточно прогреть дилатометр в течение ~ 8 мин. при температуре 55—60°, чтобы вызвать указанное снижение скорости. Прогрев свыше 8 мин. (исследовано время прогрева до 90 мин.) ведет к такому же снижению скорости,

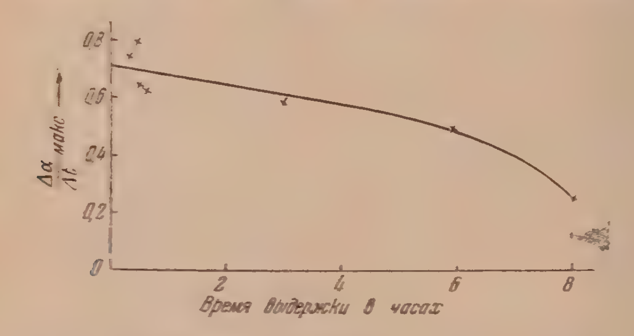


Рис. 2. Зависимость максимальной скорости превращения NH_4NO_3 III → IV (31,5°) от длительности выдержки модификации III при температуре выше точки перехода (35,05°)

что и прогрев в течение 8 мин. Так. опыты 15 и 17 (329 и 333), проведенные при температуре 29.6° после прогрева в течение 40 и 90 мин., а также опыты 10 и 11 (319 и 321). проведенные при температуре 30,0° после прогрева в течение 8 и 55 мин.. соответственно (см. табл. 2), показывают примерно одинаковое значение максимальной скорости. Заметим, что после предварительного прогрева модификации III до температуры 55—60° превращение III → IV в некоторых опытах начинается не сразу, а с небольшим инкубационным периодом (1—4 мин.).

Таким образом. при времени прогрева (при 55—60°) в пределах от 8 до 90 мин. скорость превращения не зависит от длительности прогрева. Если же длительность последнего менее 8 мин., то скорость зависит от величины времени прогрева. Это можно видеть из сравнения опыта 10 (239). проведенного при температуре 30,0° с предварительным прогревом при 55—60° в течение 4 мин. (препарат 4). и опыта 11 (241), проведенного при той же температуре с прогревом при 55—60° в течение 65 мин. В опыте 10 $\Delta\alpha/\Delta t_{макс}$=0.397 мин$^{-1}$. в то время как в опыте 11 $\Delta\alpha/\Delta t_{макс}$= 0,281 мин$^{-1}$.

Превращение III → IV в опытах с препаратами 5 (загрузка 6) и 8 протекает вполне аналогично превращению препаратов 4 и 5 (загрузка 5).

Некоторые особенности показывает превращение III → IV в опытах с препаратами 7 (перекристаллизованная соль. величина кристаллов в 5—10 раз меньше. чем у неперекристаллизованных препаратов) и 9 (препарат. измельченный в фарфоровой ступке). При превращении IV → III препараты 7 и 9. как было описано в [2]. показывают бо́льшую скорость по сравнению с другими препаратами, примерно в 2—3 раза. Скорость же превращения III → IV, напротив, меньше, чем в опытах с другими препаратами. Это можно видеть из рис. 3, на котором даны кривые скорость — время для опытов с неизмельченным (2) и измельченным препаратами (9).

проведенных при температуре 30,1° без предварительного прогрева модификации III до 55—60°. На рис. 4 аналогичное сравнение дано для опытов с неизмельченным (4) и измельченным (9) препаратом, проведенных при температуре 29,0° с предварительным прогревом до температуры 55—60°.

Таблица 3

Средние значения максимальной скорости превращения модификаций азотнокислого аммония III → IV для исследованных препаратов

Препараты	Температура									
	31,5°	31,0°		30,5°		30,0°		29,6°		29,0
	Без прогрева	Без прогрева	С прогревом при 55—60°	Без прогрева	С прогревом при 55—60°	Без прогрева	С прогревом при 55—60°	Без прогрева	С прогревом при 55—60°	С прогревом при 55—60°
2	0,060	0,221	—	0,470	—	0,660	—	—	—	—
3	0,060	0,182	—	0,418	—	0,860	—	—	—	—
4	—	—	0,072	0,675	0,184	—	0,344	1,140	0,457	0,673
5	—	—	0,110	0,510	0,175	0,775	0,336	—	0,648	0,883
5(6)	—	—	—	—	—	0,920	0,420	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—	0,230	—	—	—
8	—	—	0,075	—	0,164	—	0,370	—	—	—
9	—	0,104	—	—	—	0,300	—	—	—	0,315

Как видно из рис. 3 и 4, измельчение препарата ведет к уменьшению скорости превращения III → IV, как в случае проведения превращения

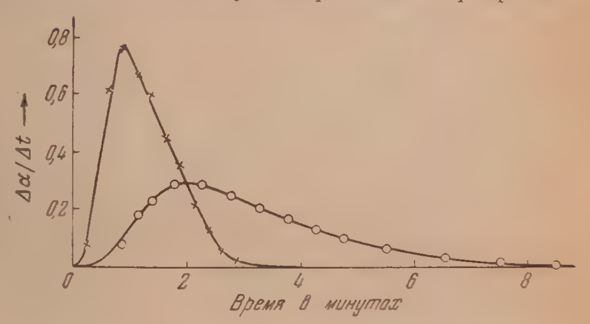


Рис. 3. Влияние измельчения на скорость превращения NH_4NO_3 III → IV (без предварительного прогрева модификации III). $T = 30{,}1$°C, × — опыт 29 с неизмельченным препаратом 2; ○ — опыт 2 с растертым препаратом 9

III → IV сразу после превращения IV → III, так и в случае предварительного прогрева модификации III при температуре 55—60°. Уменьшение

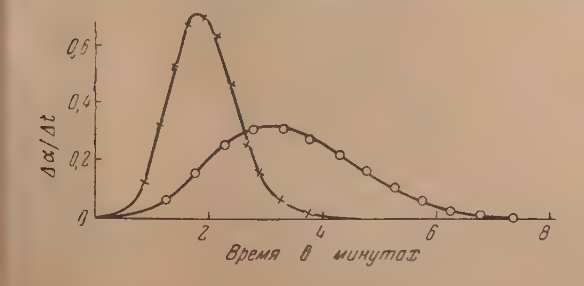


Рис. 4. Влияние измельчения на скорость превращения NH_4NO_3 III → IV (с предварительным прогревом модификации III при 55—60°) T—29,0°. × — опыт 13 с неизмельченным препаратом 4; ○ — опыт 4 с растертым препаратом 9

скорости превращения III → IV в результате измельчения видно также из данных табл. 3, в которой приведены средние значения максимальной скорости превращения для всех исследованных препаратов.

Обсуждение результатов

Как указано выше при описании результатов опытов, прогрев модификации III при температуре 55—60° ведет к уменьшению скорости превращения III → IV. Такое уменьшение скорости превращения III → IV можно объяснить тем, что в случае значительного повышения температуры по сравнению с точкой перехода (32,3°) начальные центры превращения (которые можно рассматривать как дефекты решетки модификации III, близкие по своей структуре к решетке модификации IV) в большей своей части уничтожаются.

В отсутствие прогрева или же в случае прогрева при температуре 55—60° продолжительностью менее ~8 мин. в решетке модификации III еще остаются дефекты, которые могут рассматриваться как остатки или зародыши модификации IV. На этих центрах при последующем превращении III → IV начинается рост ядер модификации IV, благодаря чему и облегчается превращение.

Длительная выдержка модификации III при температуре превращения IV → III (35,0—36,0°) оказывает такое же действие, как и прогрев при 55—60°. Как установлено в опытах с препаратом 3, выдержка модификации III при температуре 35,05° длительностью более 8 час. (см. опыт 9 табл. 1) ведет к значительному уменьшению скорости превращения. Считая, что в решетке модификации III при температуре выше точки перехода (32,3°) имеются дефекты решетки, близкие по своей структуре решетке модификации IV (которые можно рассматривать как зародыши фазы IV), мы видим, что скорость уничтожения этих зародышей сильно увеличивается с ростом температуры. При температуре лишь на 2,5—3,0° выше точки перехода для их уничтожения необходима выдержка длительностью порядка 8 час. или более, при температуре же на 25—30° выше точки перехода (55—60°) для их уничтожения достаточен прогрев длительностью всего 8 мин. В этом отношении между превращением III → IV и IV → III имеется определенная аналогия. В случае предварительного охлаждения модификации IV до комнатной температуры (значительное удаление от точки перехода) последующее превращение IV → III, как это показано в [1—2], идет значительно медленнее вследствие происшедшего уничтожения начальных центров, которые в этом случае представляют вкрапления в решетку модификации IV дефектных мест со структурой, близкой к структуре модификации III. В случае превращения III → IV, проводимого сразу после превращения IV → III (без предварительного подогрева модификации III до температуры 55—60°), остаются центры превращения, что и облегчает последующее превращение III → IV, аналогично тому, как превращение IV → III, проводимое без предварительного охлаждения модификации IV до комнатной температуры, происходило быстрее, чем то же превращение с предварительной выдержкой модификации IV при низкой температуре.

Следует обратить внимание на то отличие, которое имеется между влияниями предварительного измельчения препарата на скорость превращения IV → III, с одной стороны, и III → IV — с другой. Превращение IV → III в опытах с препаратами 7 и 9 происходило, при прочих равных условиях, со скоростью в 2—3 раза большей, чем превращение неизмельченных препаратов (см. [2]). В то же время скорость в опытах по превращению III → IV с препаратами 7 и 9 не только больше, но, наоборот, в 2—3 раза меньше, чем скорость превращения остальных препаратов. Уменьшение скорости превращения III → IV в результате измельчения препарата может быть объяснено следующим образом. При измельчении препарата (как в результате перекристаллизации — препарат 7, так и в результате растирания в ступке—препарат 9) увеличивается число молекул, расположенных на поверхности. Эти молекулы имеют повышенную энергию по сравнению со средней энергией молекул. Измельчение

увеличивает число дефектных мест, соответствующих строению более высокотемпературной модификации III. Таким образом, измельчение модификации III не благоприятствует образованию дефектных мест, близких по структуре модификации IV, так как модификация IV является низкотемпературной, и в ее образовании участвуют молекулы с меньшей средней энергией. Измельчение модификации III должно, скорее, вести к увеличению числа дефектных мест, обладающих структурой, близкой к строению еще более высокотемпературной модификации II, но никак не модификации IV. С этой точки зрения, процесс образования начальных центров роста ядер модификации IV скорее должен происходить в объеме,

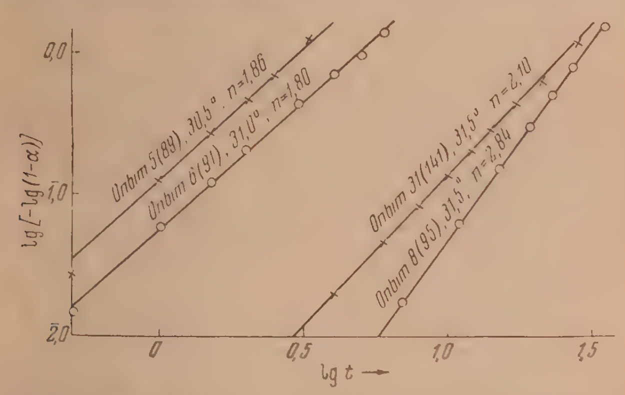


Рис. 5. Применимость топокинетического уравнения $\alpha = 1 - \exp\ (-kt^n)$ к превращению NH_4NO_3 III → IV. Препарат 2 (загрузка 2)

чем на поверхности модификации III. Поэтому измельчение, ведущее к увеличению доли молекул, находящихся на поверхности, и соответственно к уменьшению доли молекул, находящихся в объеме кристаллов, должно сопровождаться затруднением процесса образования начальных центров роста ядер модификации IV и соответственно этому уменьшением скорости всего процесса превращения III → IV.

В настоящей работе была исследована применимость топокинетического уравнения [3] в логарифмической форме:

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = \lg K + n \lg t,$$

для описания кинетики превращения III → IV.

На рис. 5 и 6 дана зависимость $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ по $\lg t$ для ряда опытов с препаратами 2 и 5. Как видно из рис. 5 и 6, точки хорошо укладываются на прямые линии, практически на всем протяжении опытов.

В табл. 4 приведены значения n, вычисленные из графиков, аналогичных рис. 5 и 6, а также по формуле

$$n = 1 + \left(\frac{(\Delta\alpha / \Delta t)\cdot t}{1-\alpha}\right)_{\text{макс}} \qquad (1)$$

для опытов с препаратами 3 и 5. Опыты с остальными препаратами, как показывающие аналогичную картину, в таблицу не включались (значения n для опытов с инкубационным периодом — препарат 5 — вычислены при уменьшении времени в опытах на величину инкубационного периода). Значения n, вычисленные по этой формуле, во всех случаях удовлетворительно совпадают со значениями n, полученными из наклона прямых на графиках, аналогичных рис. 5 и 6.

В большинстве опытов с препаратом 2 превращение III → IV (как указано выше) проводилось сразу после превращения IV → III. Для этих опытов n в среднем равно 2 (рис. 5). В опыте 8 (95) перед превращением III → IV дилатометр прогревался при более высокой температуре, чем температура предшествующего превращения IV → III. В этом опыте n близко к 3. В опытах с препаратами 4, 5 и 6 превращение III → IV проводилось обычно после прогрева модификации III при температуре 55—60° в течение 8—90 мин. При этом для препарата 5 наблюдалось появление небольшого инкубационного периода (до 4 мин.). В опытах без инкубационного периода с препаратом 5 n близко к 3 (см. табл. 4). Величина n для опытов с инкубационным периодом колеблется от 3,6 до 4,5. Если же исправить время в опытах на величину инкубационного периода, то оказывается, что вне зависимости от температуры превращение n равно в среднем 3 (рис. 6). Из этого же рис. 6 видно, что для опыта 4 (307) n значительно меньше (1,84). В этом опыте превращение III → IV проведено без предварительного прогрева дилатометра до температуры 55—60°, сразу после превращения IV → III. Величина n и в других опытах (не изображенных на графике), в которых превращение III → IV проводилось без предварительного прогрева дилатометра с модификацией III до 55—60°, близка к 2 (опыты 1, 2, 3, 7, 12, 20 с препаратом 4 и опыты 2, 3, и 4 с препаратом 5).

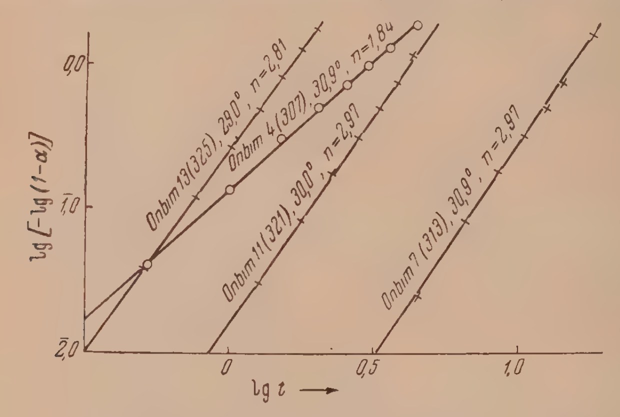


Рис. 6. Применимость топокинетического уравнения $\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$ к превращению NH_4NO_3 III → IV. Препарат 5 (загрузка 5). Начальное время уменьшено на величину инкубационного периода

Для дополнительного подтверждения применимости топокинетического уравнения $\alpha = 1 - \exp\ (-kt^n)$ для ряда опытов вычисляли значения α по этому уравнению для различных моментов времени при помощи средних значений k и целочисленных значений (2 или 3) n. На рис. 7 вычерчены кривые, вычисленные по теоретическому уравнению и нанесены экспериментальные точки (опыты с препаратом 3, $n = 2$). На рис. 8 представлены вычисленные кривые с нанесенными экспериментальными данными для ряда опытов с препаратом 5 ($n = 3$). Как видно из рис. 7 и 8, экспериментальные данные хорошо укладываются на теоретические кривые на всем их протяжении.

Значения n, равные 2 и 3, и увеличение n от 2 до 3 в результате прогрева модификации III до 55—60° или длительной выдержки при 35,0—36,0° (температура предшествовавшего превращения IV → III) могут быть объяснены так же, как были объяснены аналогичные факты для превращения IV → III [1,2]. Именно, значения $n = 2$ соответствуют линейным начальным центрам превращения, присутствующим с самого начала опы-

Таблица 4

Численные значения $n_{гр.}$, $n_{выч.}$ и lg k для опытов по превращению NH_4NO_3 (III) → NH_4NO_3 (IV)

№ опытов	Препараты 3(3) Температура в °C	$n_{гр.}$	$n_{выч.}$	lg k	Препараты 5(5) Температура в °C	$n_{гр.}$	$n_{выч.}$	lg k
1	31,1	1,45	1,66	$\bar{2},100$	—	—	—	—
2	—	—	—	—	30,0	1,86	2,00	$\bar{1},546$
3	30,5	1,81	1,58	$\bar{2},740$	30,9	1,70	1,80	$\bar{1},032$
4	31,5	1,62	1,61	$\bar{3},571$	30,9	1,84	2,12	$\bar{1},112$
5	31,5	1,65	1,57	$\bar{3},702$	30,9	3,00	3,54	$\bar{4},443$
6	31,5	1,84	1,89	$\bar{3},237$	—	—	—	—
7	31,5	1,88	1,93	$\bar{3},421$	30,9	2,97	2,90	$\bar{4},448$
8	31,5	1,88	1,75	$\bar{3},261$	30,5	2,93	3,10	$\bar{4},929$
9	31,5	2,63	3,84	$\bar{4},407$	30,5	3,16	3,59	$\bar{3},127$
10	31,1	1,80	1,60	$\bar{2},378$	30,0	3,00	3,12	$\bar{2},265$
11	31,1	1,93	2,02	$\bar{2},153$	30,0	2,97	2,76	$\bar{2},052$
12	31,1	1,98	1,97	$\bar{2},190$	29,0	2,63	2,95	$\bar{1},436$
13	31,1	1,86	1,94	$\bar{2},334$	29,0	2,81	2,81	$\bar{1},421$
14	—	—	—	—	29,6	3,06	3,06	$\bar{2},542$
15	30,5	2,00	1,88	$\bar{1},153$	29,6	3,23	3,36	$\bar{2},670$
16	30,5	1,87	1,76	$\bar{1},129$	29,6	3,12	3,14	$\bar{2},914$
17	30,5	2,08	1,95	$\bar{1},117$	29,6	3,03	2,85	$\bar{2},807$
18	—	—	—	—	—	—	—	—
19	30,5	1,97	1,80	$\bar{1},072$	—	—	—	—
20	30,5	2,06	1,96	$\bar{1},002$	—	—	—	—
21	—	—	—	—	30,0	3,42	3,39	$\bar{3},456$
22	31,1	2,01	2,14	$\bar{2},460$	30,5	2,87	2,92	$\bar{2},509$
23	31,1	1,98	1,93	$\bar{2},310$	29,0	2,80	2,76	$\bar{1},126$
24	—	—	—	—	30,0	2,85	2,89	$\bar{2},009$
25	30,5	2,13	2,06	$\bar{1},015$	—	—	—	—

та. Значения $n = 3$ соответствуют случаю, когда линейные начальные центры образуются в ходе опыта. Прогрев до 55—60° или длительная выдержка при 35,0—36,0° ведет к исчезновению имевшихся начальных центров (дефектные места со структурой модификации IV, вкрапленные в решетку модификации III), которые в последующих опытах по превращению III → IV образуются во время опыта. Этому соответствует увеличение n от 2 до 3.

В табл. 4 приведены также значения lg k. На рис. 9 приведены значения lg k в зависимости от величины обратной абсолютной температуры ($1/T$). Из рис. 9 видно, что для превращения III → IV, так же как и для превращения IV → III (см. [1] и [2]), не наблюдается прямолинейной зависимости между lg k и $1/T$. Как видно из рис. 9, скорость превращения растет с увеличением значения $1/T$, а следовательно, растет с уменьшением температуры. Точки на рис. 9 укладываются на две кривые. Кривая *I*, отвечающая бо̀льшим значениям lg k, получается соединением точек из опытов, в которых $n = 2$, в то время как кривая *II* соответствует опытам, в которых $n = 3$. Рис. 9 свидетельствует не только о том, что уравнение Аррениуса неприменимо для описания температурной зависимости скорости превращения модификаций азотнокислого аммония

III → IV, но и о том, что скорость превращения твердых веществ может иметь отрицательный температурный коэффициент.

Выводы

1. Скорость превращения модификаций азотнокислого аммония III → IV, аналогично скорости превращения IV → III, не зависит от повторности опыта. Скорость превращения III → IV в опытах, проведен-

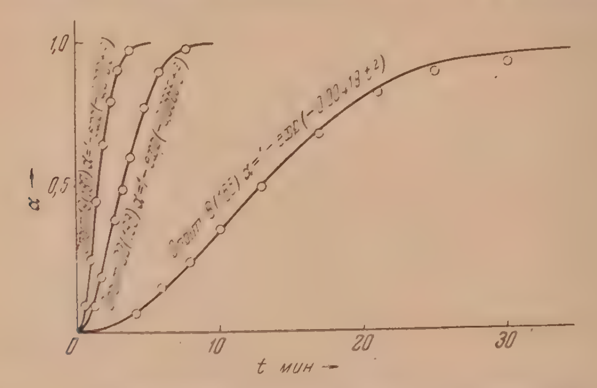


Рис. 7. Зависимость α от времени. Вычисленные кривые с нанесенными на них экспериментальными точками. Препарат 3 (загрузка 3)

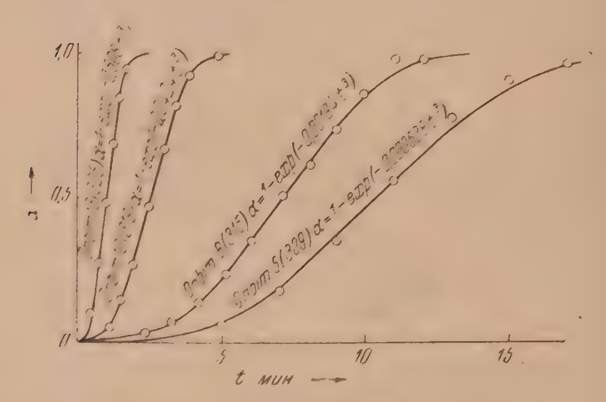


Рис. 8. Зависимость α от времени. Вычисленные кривые с нанесенными на них экспериментальными точками. Препарат 5 (загрузка 5)

ных при одинаковых условиях (температура и длительность выдержки после превращения IV → III), в пределах ошибок опыта одинакова.

2. Длительная выдержка модификации III при температуре превращения IV → III (35,0—36,0°) ведет к уменьшению скорости последующего превращения III → IV. Предварительный прогрев модификации III при температуре 55—60° также вызывает уменьшение скорости превращения III → IV. При длительности прогрева свыше 8 минут скорость не зависит от длительности прогрева.

3. Кинетика превращения модификаций NH_4NO_3 (III) → NH_4NO_3 (IV) описывается топокинетическим уравнением $\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$ на всем протяжении опытов, проведенных с исследованными препаратами. В случае, если превращение III → IV проводится сразу после превращения IV → III, показатель степени n в уравнении $\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$

равен 2. Прогрев модификаций III при температуре 55—60° длительностью более 8 мин. или выдержка при температуре превращения IV → III (35,0—36,0°) длительностью более 8 час. ведет к увеличению значения показателя степени n до 3.

4. Уменьшение скорости превращения III → IV и увеличение значения n до 3 в случае прогрева модификации III при 55—60° или в случае

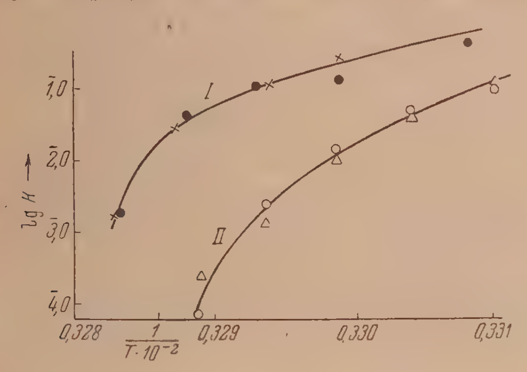


Рис. 9. Зависимость lg k от $\frac{1}{T}$ для превращения NH_4NO_3 III → IV. Кривая *I* — опыты без прогрева, кривая *II* — опыты с прогревом модификации III при 55—60°. ● — препарат 2 (загрузка 2); × — препарат 3 (загрузка 3): ○ — препарат 4 (загрузка 4); Δ — препарат 5 (загрузка 5)

длительной выдержки (более 8 час.) при температуре 35,0—36,0° объяснено как результат исчезновения в структуре модификации III дефектных мест, близких по структуре модификации IV.

5. Измельчение препарата приводит к уменьшению скорости превращения NH_4NO_3 (III) → NH_4NO_3 (IV).

6. Температурная зависимость скорости превращения модификаций NH_4NO_3 III → IV не подчиняется уравнению Аррениуса, причем температурный коэффициент скорости превращения III → IV является отрицательным.

Академия Наук БССР
Институт химии
Минск

Поступила
9.I.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Ерофеев и Н. И. Мицкевич, Журн. физ. химии, 24, 1235, 1950.
2. Б. В. Ерофеев и Н. И. Мицкевич, Журн. физ. химии, 26, 848, 1952.
3. Б. В. Ерофеев, ДАН, 52, 515, 1946.

О ТЕПЛОЕМКОСТИ КРИСТАЛЛОВ С ВЫСОКОЙ АКСИАЛЬНОЙ УПРУГОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

П. Е. Степанов

1. Мы будем вести обсуждение в приближении сплошной среды. Атомная структура кристалла будет учтена лишь указанием верхней границы для волновых чисел. Чтобы не вносить усложнений, не имеющих для нас существенного значения, будем рассматривать кристалл сравнительно высокой симметрии — гексагональной*.

Вековое уравнение, связывающее частоту ν упругой волны в кристалле с волновым вектором $\mathbf{k} = \{k_1, k_2, k_3\}$, напишется тогда в известных двузначковых обозначениях для модулей упругости в виде:

$$\begin{vmatrix} -\varepsilon\nu^2 + c_{11}k_1^2 + \frac{c_{11}-c_{12}}{2}k_2^2 + c_{44}k_3^2 & \frac{c_{11}+c_{12}}{2}k_1k_2 & (c_{44}+c_{13})k_1k_3 \\ \frac{c_{11}+c_{12}}{2}k_2k_1 & -\varepsilon\nu^2 + \frac{c_{11}-c_{12}}{2}k_1^2 + c_{11}k_2 + c_{44}k_3^2 & (c_{44}+c_{13})k_2k_3 \\ (c_{44}+c_{13})k_3k_1 & (c_{44}+c_{13})k_3k_2 & -\varepsilon\nu^2 + c_{44}^2(k_1^2+k_2^2) + c_{33}k_3^2 \end{vmatrix} = 0 \qquad (1)$$

(ε — плотность массы). (1) инвариантно относительно поворота вокруг оси z (ось 3) на любой угол. Поэтому без ограничения общности можно положить $k_2 = 0$. Тогда (1) факторизуется и получаются три решения такого вида:

$$\varepsilon\nu_2^2 = \frac{c_{11}-c_{12}}{2}k_1^2 + c_{44}k_3^2,$$

$$\varepsilon\nu_{1,3}^2 = \frac{1}{2}\left[(c_{11}+c_{44})k_1^2 + (c_{33}+c_{44})k_3^2\right] \pm$$

$$\pm\frac{1}{2}\sqrt{\left[(c_{11}-c_{44})k_1^2 + (c_{33}-c_{44})k_3^2\right] + 4Ak_1^2k_3^2}, \qquad (2)$$

$$A = (c_{11}-c_{44})(c_{11}-c_{33}) - (c_{11}+c_{12})(c_{11}-c_{12}-2c_{44}) +$$
$$+ 2(c_{12}+c_{44})(c_{13}-c_{12}) + (c_{13}-c_{12})^2.$$

(Кристалл будет упруго изотропен, если $c_{11} - c_{33} = c_{11} - c_{12} - 2c_{44} = c_{13} - c_{12} = 0$; тогда $A = 0$.) Первое из уравнений (2) при фиксированном ν дает в плоскости (k_1, k_3) эллипс, а второе — две кривые четвертого порядка. Ввиду цилиндрической симметрии задачи в пространстве k_1, k_2, k_3 это будут соответственно эллипсоид вращения и две поверхности, получаемые вращением кривых четвертого порядка вокруг оси k_3. Три возможные типа волн в кристалле, как известно, представляют собой: $\nu = \nu_2(\mathbf{k})$ — первое уравнение (2) — поперечную волну (волну сдвига), в которой смещение частиц направлено перпендикулярно плоскости $(z, \mathbf{k})$, $\nu = \nu_1(\mathbf{k})$ — второе уравнение (2) со знаком плюс перед корнем — волну, в которой составляющая смещения, перпендикулярная плоскости $(z, \mathbf{k})$, равна нулю. В отмеченном выше предельном случае

* Собственно, только кристалл гексагональной системы обладает аксиальной упругой анизотропией, однако содержание и выводы настоящей статьи относятся также и к кристаллам тетрагональным, если по упругим свойствам они обладают хотя бы приблизительно аксиальной (цилиндрической) симметрией, т. е. если различия в модулях по разным направлениям в плоскости, перпендикулярной главной оси, малы по сравнению с самими модулями сдвига.

упругой изотропии смещение в ней было бы направлено по $\mathbf{k}$ (или против); таким образом, это есть квази-продольная волна. $\nu = \nu_3(\mathbf{k})$ — второе уравнение (2) со знаком минус перед корнем — представляет собой квазипоперечную волну, в которой составляющая смещения, перпендикулярная плоскости $(z, \mathbf{k})$, равна нулю.

Каждому значению вектора $\mathbf{k}$, совместимому с граничными условиями, соответствуют три определенные волны описанных типов, частоты которых находятся из (1). При высоких частотах распределение допустимых значений $\mathbf{k}$ не зависит от граничных условий и может считаться равномерным (см., например, [1]). Это значит, что плотность $\rho_j(\nu)$ числа колебаний j-го типа может быть написана в виде интеграла по пространству волновых чисел при постоянном ν:

$$\rho_j(\nu) = \frac{N}{\Omega} \iint \frac{k^3 \sin\theta d\theta d\varphi}{(grad_{\mathbf{k}}\nu_j \mathbf{k})}. \tag{3}$$

Множитель $\frac{\Omega}{N}$ есть объем в пространстве волновых чисел, приходящийся на одно колебание. Этот множитель происходит от учета атомной структуры кристалла.

Для атомной решетки значения волнового вектора $\mathbf{k}$ не выходят из границ ячейки обратной решетки, точнее, первой зоны Бриллюэна (см., например, [2]). Если в каждой элементарной ячейке решетки кристалла содержится по n атомов, то кроме трех «акустических» ветвей функции $\nu(\mathbf{k})$, для которых только и написаны в приближении сплошной среды выражения (2), будут еще $3(n-1)$ «оптических» функций так, что все они могут быть записаны в виде $\nu = \nu_j^i(\mathbf{k})$ [$j = 1, 2, 3$; $i = 1, 2, \ldots, n$; нумерацию определим так, что $\nu_j^{i'}(\mathbf{k}) > \nu_j^i(\mathbf{k})$ ($\mathbf{k} \neq 0$ и не оканчивается на границе первой зоны Бриллюэна), если $i' > i$]. Если решетка координационная и атомы одинаковые * (например, одноатомная плотная гексагональная решетка), то поверхности постоянных частот $\nu = \nu_j^i(\mathbf{k})$ и $\nu = \nu_j^{i+1}(\mathbf{k})$, мы полагаем, примыкают друг к другу на границе первой зоны Бриллюэна при i нечетном и в точке $\mathbf{k} = 0$, при i четном, как это имеет место в одномерном случае. Тогда при помощи известной операции приведения (см., например, [3]) можно совокупность всех n функций $\nu_j^i(\mathbf{k})$ при заданном j представить одной непрерывной функцией $\nu_j(\mathbf{k})$, определенной в пространстве n первых бриллюэновских зон. Это последнее пространство мы и будем в дальнейшем называть пространством волновых чисел (векторов). Его объем $\Omega = v^{-1}$, где v — объем, приходящийся на атом в действительной решетке. Определенные в нем три функции $\nu_j(\mathbf{k})$ в приближении сплошной среды задаются выражениями (2). N — число атомов в кристалле, а также полное число колебаний каждого типа:

$$\int \rho_j(\nu)\, d\nu = N.$$

Поскольку в приближении сплошной среды, как видно из (1) или (2), $\nu_j(\mathbf{k})$ — однородные функции первой степени от k_1, k_2, k_3, то $(\mathrm{grad}_{\mathbf{k}}\nu_j\mathbf{k}) = \nu_j(\mathbf{k})$ и из (3) получается

$$\rho_j(\nu) = \frac{N}{\Omega} \nu^2 \iint \left(\frac{k}{\nu}\right)_j^3 \sin d\theta d\varphi, \tag{4}$$

* К многоатомным решеткам выводы настоящей статьи могут применяться лишь при таких низких температурах, когда оптические (внутримолекулярные) колебания не возбуждены.

где $\left(\frac{k}{\nu}\right)_j$ различно для различных типов волн, но не зависит от ν. Если частота не очень велика и поверхность постоянной частоты (2) не достигает границы пространства волновых чисел, то интеграцию в (4) нужно вести по полному углу 4π. Интеграл тогда дает константу (она зависит от упругих постоянных и плотности кристалла), и получается распределение $\rho_j(\nu)$, принятое для низких частот в теории теплоемкости Дебая.

Пусть теперь изочастотная поверхность, которую мы будем сейчас предполагать всюду выпуклой, пересекается с двух противоположных сторон гранями ячейки обратной решетки $k_3 = \pm\frac{1}{c}$, где c — константа. Тогда при отсчете θ от оси k_3 в качестве пределов интеграла по θ в (4) вместо нуля и π нужно подставить $\arccos\left(\frac{1}{ck^*}\right)$ и $\arccos\left(-\frac{1}{ck^*}\right)$. Звездочка здесь и в дальнейшем означает, что величина, при которой она поставлена, должна быть взята при значении, соответствующем линии пересечения поверхности постоянной частоты границею пространства волновых чисел: k^* — модуль вектора $\mathbf{k}$, оканчивающегося на линии пересечения. Легко установить условия, при которых интеграл (4) теперь оказывается обратно пропорциональным ν. Для этого продифференцируем его по ν:

$$\frac{d}{d\nu}\int\limits_{\theta=\arccos\left(\frac{1}{ck^*}\right)}^{\theta=\arccos\left(\frac{-1}{ck^*}\right)}\left(\frac{k}{\nu}\right)_j^3\sin\theta d\theta = -2\left[\left(\frac{k}{\nu}\right)^3\sin\theta\right]^*\frac{d\left(\arccos\left(\frac{1}{ck^*}\right)\right)}{d\nu} = -\frac{2}{c}\frac{k_j^*}{\nu^3}\left(\frac{dk^*}{d\nu}\right)_j.$$

Это выражение сложным образом зависит от ν, но если $\left(\frac{dk^*}{d\nu}\right)_j = K_j\frac{\nu}{k_j^*}$, где K_j — константа (могущая зависеть от φ и упругих модулей), то оно переходит в $-\frac{2}{c}\frac{K_j}{\nu^2}$, а

$$\int\limits_{\theta=\arccos\left(\frac{1}{ck^*}\right)}^{\theta=\arccos\left(\frac{-1}{ck^*}\right)}\left(\frac{k}{\nu}\right)_j^3\sin\theta d\theta = 2K_j\frac{1}{c}\frac{1}{\nu}\,^*.$$

так что

$$\rho_j(\nu) = \frac{N}{\Omega}\frac{2}{c}\nu\int\limits_0^{2\pi}K_j d\varphi. \tag{5}$$

Зависимость ρ от ν оказывается линейной.

Условие $\frac{dk^*}{d\nu} = K\frac{\nu}{k^*}$ выполняется только для эллипсоидальной поверхности постоянной частоты. В самом деле, будучи проинтегрировано, оно дает $\nu^2 = \frac{1}{K}k^{*2} + \frac{1}{B}\frac{1}{c^2}$ $\left(\frac{1}{Bc^2}\right.$ — константа интегрирования). Это есть уравнение сечений эллипсоида, которое может быть приведено к канониче-

* Константа интегрирования равна нулю, что видно, если стремить ν слева и справа к бесконечности.

ской форме $\nu^2 = c_2 k_2^2 + c_2 k_2^2 + c_3 \frac{1}{c^2}$ подстановкой: $K^{-1} = \frac{c_1 + c_2 \operatorname{tg}^2 \varphi}{1 + \operatorname{tg}^2 \varphi}$, $B^{-1} = c_3 - K^{-1}$; $\operatorname{tg} \varphi = \frac{k_2}{k_1}$. Для эллипсоида вращения K не зависит от φ.

Аналогичным вычислением можно убедиться, что в случае, когда эллипсоидальная поверхность постоянной частоты обрезается цилиндром вида $R = R(\varphi)$ (R — расстояние от оси k_3),

$$\rho_j(\nu) = \frac{N}{\Omega} \nu^2 \cdot K_j \int_0^{2\pi} \frac{R^2}{\nu_j'^2} \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\nu_j'}{\nu}\right)}\right] d\varphi, \tag{6}$$

где K_j и ν_j' — параметры сечения эллипсоида постоянной частоты: ${}^2\nu = \frac{1}{K^2} (k^{*2} - R^2) + \nu_j'^2$. K_j не зависит от φ, (ν_j'/R) не зависит от φ лишь для эллипсоида вращения, как это имеет место для кристаллов гексагональной системы.

Здесь необходимо отметить, что в то время как параметрами изочастотных поверхностей являются модули упругости, параметры границ пространства волновых векторов — параметры самой кристаллической решетки. При значительных размерах последней в каком-либо одном направлении («слоистые» решетки), когда ячейка обратной решетки в соответствующем направлении сокращена, жесткость связи соседних частиц и модуль упругости c_{ii} в том же направлении обычно бывают малы, а изочастотные поверхности вытянуты. Обратное положение будет в решетках, которые можно называть цепочечными,— эти решетки будут представляться в вытянутом пространстве волновых векторов сплюснутыми изочастотными поверхностями. В первом случае с увеличением ν граница пространства волновых чисел будет достигнута изочастотной поверхностью прежде всего на основаниях, и тогда распределение колебаний будет описываться формулой (5), а во втором — в экваториальной области, и тогда для $\rho(\nu)$ нужно пользоваться формулой (6). Предполагается, конечно, что поверхности постоянной частоты эллипсоидальны, чего, как видно из (2), вообще нет, и что в случае слоистых решеток основания пространства волновых чисел представляются плоскостями $k_3 = \pm \frac{1}{c}$, параллельными слоям, а в случае цепочечных решеток боковые грани пространства волновых чисел параллельны цепям.

Заметим, что, как видно из (6), в случае цепочечных решеток ρ можно считать не зависящим от ν лишь при $\nu \gg \nu_j'$ а при меньших ν $(>\nu_j')$ ρ_j является убывающей функцией. Когда изочастотная поверхность срезана слабо (низкие частоты), т. е. ν_j'/ν мало отличается от единицы, и необходимо в (6) употреблять точное значение подинтегрального выражения, зависимость ρ от ν существенно определяется видом функции $R(\varphi)$, т. е. характером огранения пространства волновых чисел.

2. Видом функций $\nu_j(\mathbf{k})$ (а также ограничением пространства волновых векторов) вполне определяется вид функций $\rho_j(\nu)$, имеющих основное значение для вопроса о теплоемкости кристаллов. Рассмотреть функции $\nu_j(\mathbf{k})$ и $\rho_j(\nu)$ для сильно анизотропных кристаллов (с одной главной осью) мы намерены теперь на нескольких примерах, на нескольких сильно упрощенных, схематизированных моделях твердого тела. При этом для этих моделей будет установлен и температурный ход теплоемкости.

Как известно, междучастичное взаимодействие сильно изменяется с расстоянием. В связи с этим можно ожидать, что модули упругости кристалла чувствительны к параметрам решетки. Это значит, что степень кристаллографической анизотропии более существенно сказывается на виде функций $\nu_j(\mathbf{k})$, чем на характере ограничения пространства волновых век-

торов, т. е. на форме относящейся сюда зоны Бриллюэна, а вместе с тем и вид функций $\rho_j(\nu)$ определяется главным образом упругой анизотропией. Поэтому во всех рассмотренных ниже моделях сильно анизотропных кристаллов предположено, для простоты, что пространство волновых векторов имеет одинаковую протяженность по главной оси и в перпендикулярной к ней плоскости, предположено, что зона Бриллюэна имеет форму цилиндра с высотой $\frac{2}{c}$, равной диаметру (c — константа размерности длины); $\Omega = \frac{2\pi}{c^3}$. Модели кристаллов будут различаться между собой лишь упругими характеристиками.

Наиболее простым для анализа является кристалл, у которого $c_{44} + c_{13} = 0$. Тогда (1) факторизуется дважды, и для ν получаются уравнения:

$$\varepsilon\nu_1^2 = c_{11}k_1^2 + c_{44}k_3^2, \quad \varepsilon\nu_2^2 = \frac{c_{11} - c_{12}}{2} k_1^2 + c_{44} k_3^2, \quad \varepsilon\nu_3^2 = c_{44} k_1^2 + c_{33} k_3^2.$$

Однако этот случай, повидимому, не представляет большого физического интереса, так как не только в настоящее время не известны вещества, у которых сумма $c_{44} + c_{13}$ имеет пренебрегаемо малое значение, но, как будет видно в разделе 3, для сильно анизотропных кристаллов, слоистых или цепочечных, такого соотношения нельзя и ожидать*.

Поэтому мы перейдем к другим моделям.

а) В первой из них мы положим $c_{33} = c_{13} = c_{44} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$; $\frac{c_{33}}{c_{11}} \equiv \xi$ — степень анизотропии.

Такой кристалл мы сможем называть слоистым, если $\xi \ll 1$, т. е. если модули упругости c_{11} и c_{12}, происходящие от взаимодействия частиц, расположенных в плоскости x, y, значительно превосходят модули c_{33} и c_{13}, связанные с взаимодействием частиц, расположенных в разных слоях, параллельных плоскости x, y. Значение c_{44}, хотя и связано с взаимодействием внутри слоя, может быть все же малым (см. раздел 3). При $\xi = 1$ кристалл изотропен (кроме того, у него будет всего лишь одна упругая постоянная).

Пренебрегая ξ^2 по сравнению с ξ, мы напишем (2) в виде:

$$\varepsilon\nu_1^2 = c_{11}k_1^2 + \xi c_{11}k_3^2; \quad \varepsilon\nu_2^2 = \xi c_{11}(k_1^2 + k_3^2); \quad \varepsilon\nu_3^2 = \xi c_{11}(k_1^2 + k_3^2).$$

Первое из этих уравнений представляет собой вытянутый по z-направлению эллипсоид с большой осью, равной диаметрам шаров, представленных двумя другими уравнениями, если левые части всех трех уравнений равны. Обозначая через ν_j' и ν_j'' частоты, при которых j-я поверхность касается оснований (цилиндрического) пространства волновых чисел и его боковой поверхности соответственно, мы напишем

$$\nu_2' = \nu_3' = \nu_1' \equiv \nu' = \frac{1}{c}\sqrt{\xi\frac{c_{11}}{\varepsilon}}, \quad \nu_1'' = \frac{1}{\sqrt{\xi}}\nu', \quad \nu_2'' = \nu_3'' = \nu'.$$

Для $\nu < \nu'$ из (4) находим

$$\rho_1(\nu) = \xi \cdot 4\pi \frac{N}{\Omega}\left(\frac{\varepsilon}{\xi c_{11}}\right)^{3/2}\nu^2 = \xi\frac{2N}{\nu'^3}\nu^2, \quad \rho_2(\nu) = \rho_3(\nu) = \frac{2N}{\nu'^3}\nu^2, \tag{7}$$

а для $\nu' < \nu < \nu_1''$

$$\rho_1(\nu) = \xi\frac{2N}{\nu'^2}\nu. \tag{8}$$

---

* В таком кристалле существуют волны смещений по осям x, y, z (ось y выделена тем, что $k_2 = 0$).

Очевидно, не имеет физического интереса подсчитывать $\rho_j(\nu)$ для интервалов от ν_j'' до максимальных частот $\nu_{1m} = \sqrt{1+\xi}\,\nu_1''$ и $\nu_{2m} = \nu_{3m} = \sqrt{2}\,\nu_3''$; заметим только, что в этих интервалах соответствующие $\rho_j(\nu)$ быстро спадают. Более оправданным представляется следующее небольшое изменение в определении $\rho_j(\nu)$ по сравнению с тем, что мы имеем в (7) и (8): $\rho_2(\nu)$ и $\rho_3(\nu)$ будем считать, в точности, как это делается в теории Дебая, подчиняющимися закону (7) не на интервале частот от нуля до ν', а на более широком интервале от нуля до такой «эффективно определенной» частоты $\nu_{3m}'(=\nu_{2m}')$, чтобы $\int\limits_0^{\nu_{3m}'} \rho_j(\nu)\,d\nu = N \quad (j=2,\ 3)$; оказывается, что $\nu_{3m}' = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/3}\nu_3'$; $\rho_1(\nu)$ мы будем считать подчиняющимся закону (7) на интервале от нуля до ν_{3m}' и закону (8) на интервале от ν_{3m}' до ν_{1m}', таком,

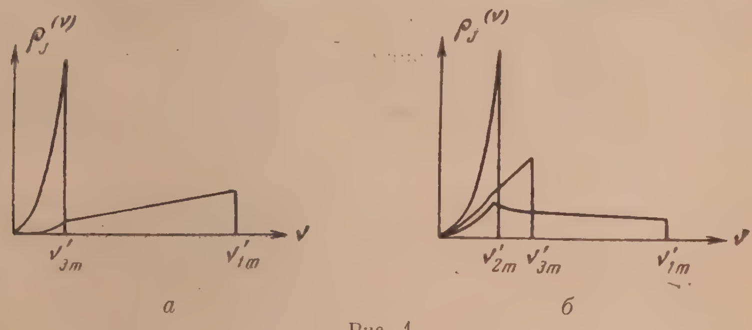


Рис. 1

чтобы $\int\limits_0^{\nu_{1m}'} \rho_1(\nu)\,d\nu = N$; оказывается, $\nu_{1m}' = \sqrt{1+\left[\left(\frac{3}{2}\right)^{2/3}-1\right]\xi}\;\frac{\nu_{3m}'}{\left(\frac{3}{2}\right)^{1/3}\sqrt{\xi}}$ $(\nu_1'' < \nu_{1m}' < \nu_{1m})$; мы оставляем, таким образом, только две характеристические частоты: ν_{3m}' и ν_{1m}' *; ниже первой из них все три функции $\rho_j(\nu)$ квадратично зависят от ν, а выше $\rho_2=\rho_3=0$ и $\rho_1(\nu)$ содержит ν в первой степени; $\rho_1=0$ при $\nu>\nu_{1m}'$. Функции $\rho_1(\nu)$ и $\rho_2(\nu)$, $\rho_3(\nu)$ указаны на рис. 1,*а*. (Схематические рис. 1,*а*, 1,*б* и 2 отражают все же определенный выбор численного значения параметра анизотропии: $\xi=\frac{1}{16}$.)

---

* Если не преследовать эту цель — уменьшение числа характеристических частот до двух, — то $\rho_1(\nu)$ можно не «портить» на интервале от ν' до ν_{3m}'. Тогда будет $\nu_1' = \sqrt{\xi^{-1}+\frac{1}{3}}\,\nu'$. Вместо (9) тогда получится

$$3Nc_\nu = \frac{2}{9}\xi D_3\left(\frac{h\nu'}{kT}\right) + \frac{3}{2}D_3\left(\frac{h\nu_{3m}'}{kT}\right) + \frac{1}{3}\left(1+\frac{1}{3}\xi\right)\left[D_2\left(\frac{h\nu_{1m}'}{kT}\right) - \left(\frac{\nu'}{\nu_{1m}'}\right)^2 D_2\left(\frac{h\nu'}{kT}\right)\right],$$

а вместо (10)

$$c_v = \frac{2}{3} - \frac{1}{9}\xi + \frac{1}{3}\left(1+\frac{1}{3}\xi\right)\frac{D_2\left(\frac{h\nu_{1m}'}{kT}\right)}{3N}.$$

Эти выражения не существенно отличаются от (9) и (10), поскольку они должны употребляться при $\xi \leqslant 1$.

Молярную теплоемкость мы можем теперь записать в виде (N — число Авогадро):

$$3Nc_\nu = \int\limits_0^{\nu'_{3m}} \rho_1(\nu)\, c(\nu)\, d\nu + 2\int\limits_0^{\nu'_{3m}} \rho_3(\nu)\, c(\nu)\, d\nu + \int\limits_{\nu'_{3m}}^{\nu'_{1m}} \rho_1(\nu)\, c(\nu)\, d\nu =$$

$$= \frac{1}{3}(\xi+2)\, D_3\left(\frac{h\nu'_{3m}}{kT}\right) + \frac{1}{3}\left\{1+\left[\left(\frac{3}{2}\right)^{2/3}-1\right]\xi\right\}\left[D_2\left(\frac{h\nu'_{1m}}{kT}\right) - \left(\frac{\nu'_{3m}}{\nu'_{1m}}\right)^2 D_2\left(\frac{h\nu'_{3m}}{kT}\right)\right]$$

$$D_j\left(\frac{h\nu'}{kT}\right) = \frac{3jN}{\nu'^j}\int\limits_0^{\nu'} \nu^{j-1} c(\nu)\, d\nu. \qquad (9)$$

Здесь первое слагаемое произошло от первых двух интегралов, а второе — от последнего.

Выражение (9) для теплоемкости рассматриваемой модели содержит неточность, происшедшую от замены точных функций $\rho_j(\nu)$ приближенными, отличающимися от точных в интервалах (ν''_1, ν_{1m}) для ρ_1 и (ν''_3, ν_{3m}) для ρ_2 и ρ_3. При $\xi = 1$ эти интервалы равны и значительны, а поэтому (9), сводящееся к $D_3\left(\frac{h\nu'_{3m}}{kT}\right)$, не могло бы представлять теплоемкость (вне области T^3-закона), но если $\xi \to 0$ [такое предположение уже было использовано при выводе (9)], то 1) интервал (ν''_1, ν_{1m}), а вместе с ним его вклад в теплоемкость, $\int\limits_{\nu''_1}^{\nu_{1m}} \rho_1(\nu)\, c(\nu)\, d\nu$, стремится к нулю, а поэтому теплоемкость в (9), происходящая от $\rho_1(\nu)$, стремится к точному значению; 2) появляется достаточно широкая область температур $\frac{h\nu_{3m}}{k} < T < \frac{h\nu_{1m}}{k}$, где неточность в определении ρ_2 и ρ_3 не существенна, так как они, по любому определенные, в этой области дают не зависящую от T «дюлонговскую» теплоемкость $2N$. Таким образом, при $\xi \ll 1$ (9) может представлять теплоемкость при температурах $T < \frac{h\nu'}{10k}$, это — область T^3-закона (см. ниже), и при температурах $T > \frac{h\nu_{3m}}{k}$, это — область приложимости указанного ниже закона (10). Последний и составляет особенность сильно анизотропных слоистых кристаллов.

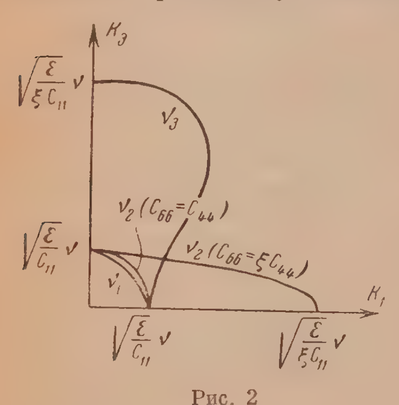


Рис. 2

При $T < \frac{h\nu'}{10k}$ можно положить $D_j\left(\frac{h\nu'_{3m}}{kT}\right) = 3Njc_j\left(\frac{kT}{h\nu'_{3m}}\right)^j$, где $c_j = (j+1)!\sum\limits_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^{j+1}}$, и из (9) получается $c_\nu = \frac{4}{15}\pi^4(2+\xi)\left(\frac{kT}{h\nu'_{3m}}\right)^3$, а при $T > \frac{h\nu_{3m}}{k}$, так как можно положить $D_j\left(\frac{h\nu'_{3m}}{kT}\right) = 3N$ *, (9) дает

* $1 - \frac{D_j(1)}{3N} < 0{,}05$.

$$c_v = \frac{2}{3} - \frac{1}{3}\left[\left(\frac{3}{2}\right)^{2/3} - 1\right]\xi + \frac{1}{3}\left\{1 + \left[\left(\frac{3}{2}\right)^{2/3} - 1\right)\xi\right\}\frac{1}{3N} D_2\left(\frac{h\nu'_{1m}}{kT}\right). \quad (10)$$

При $T > \frac{h\nu_{1m}}{k}$, когда можно положить $D_2\left(\frac{h\nu'_{1m}}{kT}\right) = 3N$, $c_v = 1$. Здесь, таким образом, вступает в силу закон Дюлонга и Пти. Но, как отмечалось, имеется при малых ξ широкая область температур

$$\frac{h\nu_{3m}}{k} = \frac{h}{k}\frac{1}{c}\sqrt{\frac{c_{33}}{2\varepsilon}} < T < \frac{h\nu_{1m}}{k} = \sqrt{\frac{\xi^{-1}+1}{2}}\frac{h\nu_{3m}}{k} = \frac{h}{k}\sqrt{1+\xi}\frac{1}{e}\sqrt{\frac{c_{11}}{\varepsilon}},$$

где необходимо пользоваться формулой (10). Относительно структуры формулы (10) заметим, что функция, стоящая справа в (10), не стремится к нулю при $T \to 0$, а переходит (если еще и $\xi \to 0$) в $^2/_3$, что вполне понятно, так как при $T > \frac{h\nu_{3m}}{k}$ два типа сдвиговых волн дают полную дюлонговскую теплоемкость $2N$ (на моль) *.

б) То, что можно называть цепочечным кристаллом, мы получим, положив $c_{44} = c_{13}\, c_{12}$, $c_1 = c_{12} + 2c_{44} = 3c_{44}$, $\frac{c_{11}}{c_{33}} \equiv 3\xi \ll 1$.

При $\xi = {}^1/_3$ кристалл изотропен. Пренебрегая повсюду ξ^2 по сравнению с ξ, из (2) получаем

$$\varepsilon\nu_1^2 = \xi c_{33}k_1^2 + c_{33}k_3^2, \quad \varepsilon\nu_2^2 = \xi c_{33}(k_1^2 + k_3^2), \quad \varepsilon\nu_3^2 = 3\xi c_{33}k_1^2 + \xi c_{33}k_3^2;$$

при $\nu < \nu' \equiv \frac{1}{c}\sqrt{\xi\frac{c_{33}}{\varepsilon}}$

$$\rho_1(\nu) = \sqrt{\xi}\,4\pi\frac{N}{\Omega}\left(\frac{\varepsilon}{\xi c_{33}}\right)^{3/2}\nu^2 = \sqrt{\xi}\frac{2N}{\nu'^3}\nu^2; \quad \rho_2(\nu) = \frac{2N}{\nu'^3}\nu^2; \quad \rho_3(\nu) = \frac{1}{3}\frac{2N}{\nu'^3}\nu^2. \quad (11)$$

При $\nu' < \nu < \nu''_1 \equiv \frac{1}{c}\sqrt{\frac{c_{33}}{\varepsilon}}$ [частота, при которой поверхность $\nu = \nu_1(\mathbf{k})$ касается оснований ячейки обратной решетки] согласно (6)

$$\rho_1(\nu) = \sqrt{\xi}\frac{2N}{\nu'^3}\nu^2\left\{1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2}\right\}, \quad (12)$$

и при $\nu' < \nu < \nu''_3 \equiv \frac{1}{c}\sqrt{3\xi\frac{c_{33}}{\varepsilon}}$ [частота, при которой поверхность $\nu = \nu_3(\mathbf{k})$ касается боковой поверхности ячейки] по (5)

$$\rho_3(\nu) = \frac{1}{3}\frac{2N}{\nu'^2}\nu. \quad (13)$$

Теплоемкость (на моль) мы, аналогично тому как было сделано для слоистого кристалла, представим приближенным выражением

$$3Nc_v = \int_0^{\nu'} \rho_1(\nu)c(\nu)\,d\nu + \int_{\nu'}^{\nu'_{1m}} \rho_1(\nu)c(\nu)\,d\nu +$$

$$+ \int_0^{\nu'_{2m}} \rho_2(\nu)c(\nu)\,d\nu + \int_0^{\nu'} \rho_3(\nu)c(\nu)\,d\nu + \int_{\nu'}^{\nu'_{3m}} \rho_3(\nu)c(\nu)\,d\nu, \quad (14)$$

* Для слоистого кристалла, у которого $c_{33} = c_{44} = c_{13} = c_{12}$, $\frac{c_{33}}{c_1} \equiv \xi \ll 1$, выражение типа (10) при $T \to 0$ и $\xi \to 0$ стремится к $^1/_3$.

где в первом, третьем и четвертом интегралах функции ρ_j имеют вид (11), (рис. 1,б), причем $\int\limits_0^{\nu'_{2m}} \rho_2(\nu)\,d\nu = N\ (\nu' < \nu'_{2m} < \nu_{2m})$, во втором интеграле ρ_1 дано выражением (12) и в пятом интеграле $\rho_3(\nu)$ — выражением (13), причем ν'_{1m} и ν'_{2m} определены так, чтобы $\int\limits_0^{\nu'} \rho_1(\nu)\,d\nu + \int\limits_{\nu'}^{\nu'_{1m}} \rho_1(\nu) = N$ и $\int\limits_0^{\nu'} \rho_3(\nu)\,d\nu + \int\limits_{\nu'}^{\nu'_{3m}} \rho_3(\nu)\,d\nu = N\ (\nu''_1 < \nu'_{1m} < \nu'_{1m}, \nu''_3 < \nu'_{3m} < \nu_{3m})$. Вычисление приводит к результату

$$\nu'^3_{1m} - (\nu'^2_{1m} - \nu'^2)^{3/2} = \frac{3}{2\sqrt{\xi}}\nu'^3;\quad \nu'_{2m} = \sqrt[3]{\frac{3}{2}}\,\nu';\quad \nu'_{3m} = \sqrt{\frac{10}{3}}\,\nu'. \tag{15}$$

Вводя функции D_j, мы для теплоемкости из (14) получим

$$3Nc = \frac{2}{9}\left\{\left(\sqrt{\xi} + \frac{1}{3}\right) D_3\left(\frac{h\nu'}{kT}\right) + \left(\frac{\nu'_{2m}}{\nu'}\right)^3 D_3\left(\frac{h\nu'_{2m}}{kT}\right)\right\} + \frac{1}{9}\left[\left(\frac{\nu'_{3m}}{\nu'}\right)^2 D_2\left(\frac{h\nu'_{3m}}{kT}\right) - \right.$$

$$\left. - D_2\left(\frac{h\nu'}{kT}\right)\right] + \sqrt{\xi}\,\frac{2N}{\nu'^3}\int\limits_{\nu'}^{\nu'_{1m}} \nu^2\left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2}\right) c(\nu)\,d\nu \tag{16}$$

— выражение, аналогичное (9).

Теплоемкость, происшедшая от волн $\nu_2(\mathbf{k})$, представлена в (16) членом $\frac{2}{9}\left(\frac{\nu'_{2m}}{\nu'}\right)^3 D_3\left(\frac{h\nu'_{2m}}{kT}\right) = \frac{1}{3} D_3\left(\frac{h\nu'_{2m}}{kT}\right)$, происшедшая от волн $\nu_1(\mathbf{k})$ — слагаемыми, содержащими в явном виде $\sqrt{\xi}$, а происшедшая от волн $\nu_3(\mathbf{k})$ — остальными членами (16).

При $T < \frac{h\nu'}{10k}$, когда, как уже указывалось, $D_j(x) = 3Njc_jx^{-j}$ и последнее слагаемое в (16) пропадает, из (16) получается $c_v = \frac{2}{9}\left(\sqrt{\xi} + \frac{4}{3}\right) \times \frac{4}{5}\pi^4\left(\frac{kT}{h\nu'}\right)^3$ — закон кубов, а при $T > \frac{h\nu_{3m}}{k} = 2\frac{h\nu'}{k}$ *, когда $D_j\left(\frac{h\nu'_{3m}}{kT}\right) = 3N$, использовав (15), можем получить

$$c_v = \frac{2}{3} + \frac{2}{9}\sqrt{\xi} + \sqrt{\xi}\,\frac{2}{3\nu'^3}\int\limits_{\nu'}^{\nu'_{1m}} \nu^2\left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2}\right) c(\nu)\,d\nu. \tag{17}$$

В соответствии с замечанием, сделанным в конце предыдущего раздела, мы должны здесь обратить внимание, что если мы стремимся не оставлять в выражении для теплоемкости членов, характерных лишь для нашей схематизированной модели, но не для реальных анизотропных тел, то нужно в (17) выделить ту часть интеграла, которая происходит от частот

---

* При промежуточных температурах, $\frac{h\nu'}{10k} < T < \frac{h\nu_{3m}}{k}$, (16) незаконно, аналогично тому, как дебаевское выражение для теплоемкости незаконно в области умеренных температур.

$\nu \gg \nu'$. Только она будет представлять типичные и общие черты реальных цепочечных кристаллов.

Интеграл в (17) мы с этой целью разобьем на два: $\int\limits_{\nu'}^{\nu'_{1m}} = \int\limits_{\nu'}^{\tilde{\nu}} + \int\limits_{\tilde{\nu}}^{\nu'_{1m}}$, так что $\nu'/\tilde{\nu} \ll 1$ и выражение $1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2}$ во втором интеграле можно заменить на $\frac{1}{2}\left(\frac{\nu'}{\tilde{\nu}}\right)^2 + \frac{1}{8}\left(\frac{\nu'}{\tilde{\nu}}\right)^4$. Полагая теперь $T > \frac{h\tilde{\nu}}{k}$, мы будем считать, что в первом интеграле $c(\nu) = 1$ *.

Тогда

$$\int\limits_{\nu'}^{\nu'_{1m}} \nu^2 \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2}\right) c(\nu)\, d\nu = \frac{\tilde{\nu}^3}{3}\left\{1 - \left(\frac{\nu'}{\tilde{\nu}}\right)^3 - \left[1 - \left(\frac{\nu'}{\tilde{\nu}}\right)^2\right]^{3/2}\right\} +$$

$$+ \frac{1}{2}\frac{\nu'^2}{3N}\left[\nu'_{1m} D_1\left(\frac{h\nu'_{1m}}{kT}\right) - \tilde{\nu} D_1\left(\frac{h\tilde{\nu}}{kT}\right)\right] +$$

$$+ \frac{\nu'^3}{8}\left[\frac{\nu'}{\tilde{\nu}}\frac{h\tilde{\nu}}{kT}\operatorname{cth}\left(\frac{h\tilde{\nu}}{kT}\right) - \frac{\nu'}{\nu'_{1m}}\frac{h\nu'_{1m}}{kT}\operatorname{cth}\left(\frac{h\nu'_{1m}}{kT}\right)\right].$$

Здесь членом, содержащим $\frac{h\nu'_{1m}}{kT}\operatorname{cth}\left(\frac{h\nu'_{1m}}{kT}\right)$, следует пренебречь, так он дает в c_v слагаемое, пропорциональное ξ. Если мы, не меняя степени точности, положим

$$\left[1 - \left(\frac{\nu'}{\tilde{\nu}}\right)^2\right]^{3/2} = 1 - {}^3/_2\left(\frac{\nu'}{\tilde{\nu}}\right)^2 + {}^3/_8\left(\frac{\nu'}{\tilde{\nu}}\right)^4,$$

то получим для $\int\limits_{\nu'}^{\nu'_{1m}} \nu^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\nu'}{\nu}}\right)^2 c(\nu)\, d\nu$ выражение, которое, будучи подставлено в (17), приведет к результату

$$c_v = \frac{2}{3} + \frac{1}{3}\frac{\tilde{\nu}}{\nu'}\sqrt{\xi}\left(1 - \frac{D_1\left(\frac{h\tilde{\nu}}{kT}\right)}{3N}\right) - \frac{1}{12}\frac{\nu'}{\tilde{\nu}}\sqrt{\xi}\left(1 - \frac{h\tilde{\nu}}{kT}\operatorname{cth}\frac{h\tilde{\nu}}{kT}\right) + \frac{1}{3}\frac{D_1\left(\frac{h\nu'_{1m}}{3N}\right)}{3N}. \quad (18)$$

Для рассматриваемой модели можно положить $\tilde{\nu} = \nu'_{3m}$, тогда $\left(\frac{\nu'}{\tilde{\nu}}\right)^2 = \left(\frac{\nu'}{\nu'_{3m}}\right)^2 = \frac{3}{10}$, и все вышеизложенное можно применять для температур $T > \frac{h\nu_{3m}}{k}$. Штрих при ν'_{1m} в (18) можно опустить, что не ведет к ошибкам при $\xi \to 0$.

(18) для цепочечных кристаллов значит то же, что (10) для слоистых. Температурный ход теплоемкости, указываемый (18), специфичен для цепочечных кристаллов.

Если внутри слоев, в слоистом кристалле, или внутри цепочек, в цепочечном кристалле, между частицами действуют силы направленной

---

* Учет высших членов разложения функции $c(\nu) \equiv \left(\frac{h\nu}{2kT} \Big/ \operatorname{sh}\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)\right)^2$ по степеням $h\nu/2kT$ ведет, как легко убедиться вычислением, к появлению в выражении для c_v членов порядка по ξ более высокого, чем $\sqrt{\xi}$.

валентности, то c_{44}, как можно показать, будет значительно превосходить модули, происходящие исключительно от взаимодействия слоев (цепей). В этом случае слоистый кристалл должен быть представлен соотношениями $c_{11} \approx \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \approx c_{44} \gg c_{33} \approx c_{13}$ $\Big[$случайно $c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ может отойти в разряд малых величин$\Big]$, а цепочечный — соотношениями $c_{33} \approx c_{44} \gg$ $\gg c_{11} \approx \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \approx c_{13}$.

Для этих двух случаев мы укажем лишь результат вычисления теплоемкостей.

В первом из них (слоистая структура) поверхности постоянной частоты в пространстве волновых чисел идут, как указано на рис. 2. Только на поведении поверхности $\nu = \nu_2(\mathbf{k})$ отражается возможный отход c_{66} в разряд малых величин. Обе функции $\nu_2(\mathbf{k})$ и для $c_{66} = c_{44}$, и для $c_{66} = \xi c_{44}$ изображены на рис. 2. Если поверхность $\nu = \nu_3(\mathbf{k})$ приближенно представить уравнением

$$\sqrt{\frac{\varepsilon}{c_{11}}}\,\nu = k\left[\left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} - 1\right)\cos^2\theta + 1\right]^{-1} \quad \left(\cos\theta = \frac{k_3}{k}\right),$$

(при $c_{66} = c_{44}$) получается следующее выражение для теплоемкости:

$$3Nc_v = \frac{2}{3} D_3\left(\frac{h\nu'_{2m}}{kT}\right) +$$
$$+ \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{7}\left(1 + \frac{6}{5}\sqrt{\xi} + \frac{8}{5}\xi + \frac{16}{5}\xi^{3/2}\right) D_3\left(\frac{h\nu'}{kT}\right) + \int\limits_{\nu'}^{\nu'_{3m}} \rho_3(\nu)\, c(\nu)\, d\nu, \qquad (19)$$

ρ_3 в пределах интегрирования не связано с ν линейно.

Если $c_{66} = \xi c_{44}$, то вклад $\rho_2(\nu)$ в аналогичное выражение для теплоемкости будет представляться не функцией $\frac{1}{3} D_3\left(\frac{h\nu'_{2m}}{kT}\right)$, а функцией вида (17) или (18), если в этих формулах отбросить первое слагаемое справа ($^2/_3$).

Зависимость теплоемкости цепочечного кристалла (второй из вышеупомянутых случаев) от T имеет в общем тот же характер, что и в слоистом кристалле с $c_{66} = \xi c_{44}$.

3. Мы теперь остановимся на двух вопросах, уяснение которых требует привлечения модели решетки, но является невозможным на модели сплошной среды. Эти вопросы следующие:

а) Необходимо ли пользоваться для описания теплового движения в твердом теле трехмерной моделью твердого тела, или, наоборот, возможно в случае слоистого или цепочечного кристалла со слабым взаимодействием слоев или цепей представлять себе кристалл распавшимся на слои или цепи и тепловое движение кристалла рассматривать как движение этих слоев или цепей.

б) Оправдано ли приближение сплошной среды и оправданы ли формулы для теплоемкости, в котором они получены, в той области температур $\left[\frac{h\nu_{3m}}{k} < T < \frac{h\nu_{1m}}{k}\right.$, для (10) и $\left.(18)\right]$, где возбуждены многие колебания с волновыми векторами, близкими к предельным, но с другой стороны, еще не вступил в действие закон Дюлонга и Пти.

Для ответа на эти вопросы рассмотрим такую достаточно простую прямоугольную решетку в двух измерениях (рис. 3): ничем не выделяющаяся среди других частица с индексами m, n квазиупруго связана с ближайшими частицами $m, n-1$ и $m, n+1$ с жесткостями связи

α и β для смещений, продольных (направление z) и поперечных (направление y) соответственно; с частицами $m-1$, n и $m+1$, n частица m, n пусть будет квазиупруго связана с продольной (направление y) жестокостью α' и поперечной (направление z) β'; с другими частицами частица m, n не взаимодействует; при $\alpha' \approx \beta' \ll \alpha \approx \beta$ решетка представляет собой систему слабо связянных цепочек, параллельных оси z.

Обозначая через y_{mn} и z_{mn} смещение по осям y и z частицы m, n из своего положения равновесия, мы напишем уравнения движения:

$$\begin{aligned} m\ddot{y}_{m,n} + \alpha'(2y_{m,n} - y_{m-1,n} - y_{m+1,n}) + \beta(2y_{m,n} - y_{m,n-1} - y_{m,n+1}) &= 0; \\ m\ddot{z}_{m,n} + \alpha(2z_{m,n} - z_{m,n-1} - z_{m,n+1}) + \beta'(2z_{m,n} - z_{m-1,n} - z_{m+1,n}) &= 0 \end{aligned} \tag{20}$$

(m — масса частицы). Эти уравнения выражают также то свойство решетки, изображенной на рис. 3, что движения по осям y и z в ней не связаны. Мы можем рассмотреть только движение частиц по оси z.

Второе уравнение (20) решается подстановкой

$$\begin{gathered} z_{m,n} = z^\circ e^{i(2\pi\nu t - m\varphi_2 - n\varphi_3)}, \\ \nu = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{m}}\sqrt{\sin^2\frac{\varphi_3}{2} + \xi\sin^2\frac{\varphi_2}{2}}, \quad \xi = \frac{\beta'}{\alpha}. \end{gathered} \tag{21}$$

Ответ на первый из поставленных выше вопросов заключается в этом выражении. Как видно из (21), задача, независимо от малости ξ, получается двумерной — волновой вектор волны (21) определен в двумерной области (φ_2, φ_3). Как бы малы α' и β' ни были по сравнению с α и β, волны в двумерной решетке двумерны и подсчет числа нормальных колебаний, т. е. волн (21), удовлетворяющих (предполагающимся) граничным условиям, должен вестись в двумерной плоскости волновых чисел. Следовательно, корректный подсчет плотности $\rho(\nu)$ числа колебаний по частоте для двумерной решетки есть подсчет, производимый лишь в двумерной области, а не на модели совокупности цепочек, на которые, казалось бы, можно предполагать распавшейся двумерную решетку, т. е. не в одномерной области. В таком случае, как легко убедиться, всегда, т. е. при любом малом ξ, будет существовать область (достаточно малых) ν, где $\rho(\nu)$ будет пропорциональна ν.

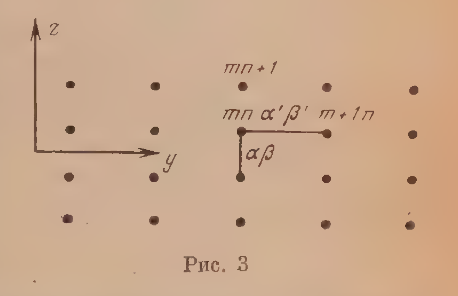


Рис. 3

Специального разбора, скорее, требовал бы не вопрос о том, необходимо ли рассматривать двумерную решетку именно как двумерную, а вопрос о том, при каких условиях ее возможно считать распавшейся на отдельные цепочки. Легко видеть, что в принципе этот вопрос эквивалентен следующему, на первый взгляд, чрезмерно упрощенному вопросу: при каких условиях можно пренебречь связью осциллятора и считать его парой свободных частиц? Очевидно, это возможно в том случае,— отвечаем мы на последний вопрос, — если на колебания осциллятора наложено ограничение в виде хотя бы стенок сосуда, в который помещен осциллятор. Когда, вследствие увеличения энергии колебаний или, наоборот, из-за уменьшения связи, амплитуда колебаний осциллятора начинает значительно превосходить линейные размеры сосуда, тепловое поведение осциллятора, в частности его теплоемкость, становится тождественной тепловому поведению пары свободных частиц. Аналогично дело обстоит со связанными цепочками или слоями, связь которых мы должны предположить ослабевающей. Очевидно, однако, что экспериментальные условия изме-

рения теплоемкости кристаллов не таковы, чтобы описанное представление кристалла в виде совокупности слоев или цепей в качестве продуктов распада было законным или уместным.

Чтобы разъяснить вопрос еще с другой стороны, мы проведем аналогию между колебаниями по направлению z расположенных вдоль прямой y слабо связанных осцилляторов (маятников, например), и колебаниями расположенных на плоскости параллельных слабо связанных цепочек (образующих, таким образом, двумерную решетку).

Если жесткость осциллятора α, а связь его с соседними осцилляторами β', то уравнения движения:

$$m\ddot{z}_m + \alpha z_m + \beta'(2z_m - z_{m-1} - z_{m+1}) = 0$$

m стоит один раз в качестве массы, другой раз—в качестве номера осциллятора, z_m — смещение m-го осциллятора) решаются волной

$$z_m = z^\circ\, e^{i(2\pi\nu t - m\varphi_2)},$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{m} + 4\frac{\beta'}{m}\sin^2\frac{\varphi_2}{2}}. \tag{22}$$

При $\beta' \ll \alpha$, как видим, все частоты ν мало отличаются от частоты свободного осциллятора $\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{m}}$. Несмотря на то, что волновой вектор в волне (22) определен в одномерном пространстве, $\rho(\nu)$ имеет приблизительно вид δ-функции, т. е. отлично от нуля лишь вблизи $\nu = \nu_0$. Таким образом, распределение $\rho(\nu)$ почти таково, каким оно является для совокупности несвязанных осцилляторов. Можно сказать, что оно как бы определено не в одномерном пространстве волновых чисел, а в пространстве нулевого измерения, т. е. (слабая) связь осцилляторов, будучи включенной, почти ничего не изменила в распределении $\rho(\nu)$. На первый взгляд представляется странным, что при включении связи (параметры связи α', β') между жесткими цепочками (связь внутри цепочки $\alpha, \beta \gg \alpha', \beta'$) происходит нечто иное: плотность $\rho(\nu)$, первоначально определенная в одномерном пространстве волновых чисел, при включении слабой связи меняется так, что становится типичной для решетки двух измерений. При низких частотах она, например, пропорциональна ν.

Разъяснение этого различия в поведении осциллятора, с одной стороны, и цепочек—с другой, заключается в указании на то обстоятельство, что даже для как угодно жестких цепочек (ξ как угодно мало) первое слагаемое под корнем в (21) не всегда много больше второго, как это имеет место под корнем в (22). Если же, с другой стороны, в (22) положить $\alpha \approx \beta'$ или даже $\alpha \ll \beta'$, то и $\rho(\nu)$ для связанных осцилляторов потеряет свой δ-образный характер и станет функцией, типичной для цепочки.

Мы переходим к обсуждению второго вопроса, поставленного в начале настоящего раздела.

Повсюду в разделах 1 и 2 рассуждения велись в приближении сплошной среды, хотя речь шла обычно не о длинноволновых колебаниях. Здесь должны быть оправданы рассуждения, проведенные в разделах 1 и 2 и сделанные там выводы.

Для простоты мы опять будем основывать разъяснение на двумерной решетке, движение которой описывается формулами (21).

Основные результаты, на которых прежде всего отразилось предположение о сплошности среды, выражены в (2), где $\nu_j(\mathbf{k})$ являются однородными функциями первой степени, и в (4). Дальнейшие результаты были необходимо связаны с этими. Из (21) видно, что ν есть однородная функ-

ция первой степени от $\mathbf{k}$ в двух предельных случаях: 1) $\nu \ll \frac{1}{\pi}\sqrt{\xi\frac{\alpha}{m}}$. 2) $\frac{1}{\pi}\sqrt{\xi\frac{\alpha}{m}} \ll \nu \ll \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{m}}$. В теории теплоемкостей обыкновенных, не сильно анизотропных кристаллов, когда $\xi \approx 1$, второе условие невозможно, и там рассматривают только первое. Оно, очевидно, означает, что $\sin\frac{\varphi_2}{2} \ll 1$ и $\sin\frac{\varphi_3}{2} \ll 1$, и поэтому для частоты можно написать $\nu \approx \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{m}}\sqrt{\xi\varphi_2^2+\varphi_3^2}$. При этом $\rho(\nu)$ будет (переходим к трехмерной решетке) пропорционально ν^2, чему, как уже указывалось, и обязана кубическая зависимость теплоемкости от температуры. При $\xi \ll 1$ возможно выполнение второго условия. Оно означает, что $\xi \ll \sin^2\frac{\varphi_3}{2} \ll 1$. Поэтому для частоты можно написать

$$\nu \approx \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{m}}\,|\varphi_3|\left(1+2\frac{\xi}{\varphi_3^2}\sin^2\frac{\varphi_2}{2}\right).$$

Это, благодаря малости ξ/φ_3^2, есть, при постоянной ν, приблизительно цилиндр в пространстве φ_2, φ_3 с осью, параллельной φ_2. Здесь ν также почти является однородной функцией первой степени от φ_2 и φ_3. Обобщение на трехмерную решетку здесь возможно такое:

$$\nu \approx \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{m}}\,|\varphi_3|\left[1+2\frac{\xi}{\varphi_3^2}\left(\sin^2\frac{\varphi_1}{2}+\sin^2\frac{\varphi_2}{2}\right)\right]$$

и такое:

$$\nu \approx \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{m}}\sqrt{\varphi_1^2+\varphi_3^2}\left(1+2\frac{\xi}{\varphi_1^2+\varphi_3^2}\sin^2\frac{\varphi_2}{2}\right).$$

В первом случае ρ оказалось бы не зависящим от частоты, а теплоемкость при температурах $2\frac{h}{k}\sqrt{\xi\frac{\alpha}{m}} < T < 2\frac{h}{k}\sqrt{\frac{\alpha}{m}}$ зависела бы от температуры, как D_1, а во втором случае ρ зависела бы от ν линейно, и теплоемкость в указанном интервале температур изменялась бы с температурой, как D_2.

При частотах ν, близких к $\frac{1}{\pi}\sqrt{\xi\frac{\alpha}{m}}$ и $\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{m}}$, приближение сплошной среды незаконно. Эти частоты (при которых изочастотные поверхности, в приближении сплошной среды, касались границы пространства волновых чисел) в разделе 2 обозначались буквами ν' и ν'', и выводы, сделанные в этом разделе относительно теплоемкости, всегда относились к области температур, несколько более узкой, чем $\frac{h\nu'}{k} < T < \frac{h\nu''}{k}$.

Легко предвидеть, к какому изменению теплоемкости, происходящей от волн одного из типов, поведет учет атомной структуры кристалла, необходимый вблизи указанных частот, по сравнению с той, которая получается в результате расчета в приближении сплошного тела.

Прежде всего заметим, что при квадратичной зависимости ρ от ν максимальный вклад в теплоемкость дают, как легко убедиться, колебания с частотой, равной (приблизительно) $3{,}8\frac{kT}{h}$. С другой стороны, из (21) получается

$$\operatorname{grad}_\varphi \nu = \frac{\alpha}{2\pi^2 m\nu}\left(\sin\frac{\varphi_3}{2}\cos\frac{\varphi_3}{2}\mathbf{k}+\xi\sin\frac{\varphi_2}{2}\cos\frac{\varphi_2}{2}\mathbf{j}\right)$$

где grad_φ — градиент в пространстве (φ_2, φ_3), $\mathbf{k}$, $\mathbf{j}$ — соответствующие орт-векторы. Это выражение стремится к нулю при $\varphi_3 = 0$, φ_2, стремящемся к π. Это значит, что плотность $\rho(\nu, \omega)$ числа колебаний по частоте и по телесному углу стремится к бесконечности на оси φ_2, когда ν приближается к предельному значению (ν' в обозначениях раздела 2). $\rho(\nu)$ [см. (3)] также будет иметь при этом повышенное значение по сравнению с тем, что оно имеет по теории сплошной среды. Это дает дополнительную, по сравнению с тем, что дает теория сплошной среды, теплоемкость, наиболее значительную при температуре около $\frac{h\nu'}{3{,}8k}$. При несколько более высоких температурах нужно ожидать, наоборот, некоторого понижения теплоемкости (по сравнению с теплоемкостью в приближении сплошной среды) в связи с тем, что при несколько более высоких ν $\rho(\nu)$ будет меньше, чем в теории сплошной среды.

Эти соображения будут иметь еще большее значение для тех частот, при которых поверхность $\nu = \nu_j(\mathbf{k})$ достигает боковых граней пространства волновых чисел, так как тогда повышение $\rho(\nu)$, как легко понять, будет более значительным.

Подчеркнем, что вывод о том, что для сильно анизотропных кристаллов ν является (однородной) функцией первой степени φ_i $(i = 1, 2, 3)$ в двух указанных выше предельных случаях, не связан с выбранным типом решетки (рис. 3). В общем случае мы имели бы вместо (21) $\nu = \nu_j$ $(\sin\varphi_i, \cos\varphi_i)$ — функции, в которые некоторые из тригонометрических функций входили с коэффициентом ξ. Поскольку эти функции ν_j обращаются в однородные функции первой степени от φ_i, когда выполнено первое из упомянутых выше условий, то они также будут однородными функциями первой степени и при выполнении не первого условия, а второго, когда часть членов в выражении для ν_j, содержащая множители ξ, может быть вычеркнута. Если после вычеркивания остаются только члены с φ_3, то мы имеем цепочечный кристалл, а если остаются только члены с φ_1 и φ_3 — это будет слоистый кристалл.

4. Рассмотренные здесь вопросы имеют отношение к работам В. В. Тарасова [4], завершившимся статьей [5]. Автор [5]* имеет в виду собственно более широкий класс «гетеродинамических» веществ (или, точнее, структур), которые он выделяет не по упругим свойствам, а по характеру межатомной связи, так что к ним, в частности, относятся кристаллы со «слоистыми» и «цепочечными» решетками, но также и многие, например, высокополимеры — некристаллические вещества. В настоящей статье имелись в виду только кристаллические вещества. Гетеродинамические кристаллы с решетками хорошо выраженного слоистого или цепочечного характера необходимо обладают высокой упругой анизотропией. Так как при рассмотрении теплоемкости твердых тел в приближении сплошной среды, использованном и в [5], именно это последнее обстоятельство — упругая анизотропия — существенно, то мы предпочитаем о ней и говорить. Поскольку дело касается кристаллов, настоящая статья и [5] имеют в виду один и тот же предмет и трактуют его в одном и том же приближении — приближении сплошной среды. Нужно, однако, подчеркнуть, что выводы, изложенные в разделе 2, находятся в противоречии результатам работы [5]. Ближайшими строками преследуется цель сделать критические замечания по адресу [5].

Теплоемкость слоистых и цепочечных кристаллов в [5] рассматривается сначала как теплоемкость полностью разобщенных слоев и цепей. Это недопустимо, как показано в предыдущем разделе. Неудовлетворительный результат такого подхода, состоящий в том, что теплоемкость представляется функциями D_2 и D_1 (для всех температур), автор [5] пытается дальше исправить путем предполагаемого учета «взаимодействия слоев и цепей».

* В дальнейшем мы будем ссылаться только на работу [5] в которой систематически изложены основные идеи и результаты работ [4].

Возражений против такого метода, принципиально говоря, быть не может. Трудно сказать, насколько он будет практичным, если учесть, что в первом приближении (разобщенные слои и цепочки) он дает плохие результаты. Главное, однако, заключается в том, что объявленный в [5] учет взаимодействия слоев и цепей в действительности не проведен: функция $\rho(\nu)$ отнюдь не определена на пути расчета взаимодействия слоев (и цепей), как это следовало бы сделать. Для нее просто пишутся (на стр. 123 и 124 [6]) выражения по мотивам «очевидности», но на самом деле без оснований. Эти выражения могли бы, конечно, оказаться, тем не менее, правильными. Но это не так. Они, разумеется, не согласуются с результатами вычисления $\rho(\nu)$, изложенными в разделе 2 и отчасти изображенными на рис. 1,*а*, *б*. Этим объясняется, что полученные выше формулы (9), (16) и (19) [две первые формулы особо специализированы в (10) и (18) для тех температур, где находит специфическое проявление высокая анизотропия] стоят в противоречии с основным результатом работ [5]—формулами (31) и (34) для теплоемкостей.

Возникает вопрос, как объяснить описанное в [5] согласие между экспериментальным материалом по теплоемкости кристаллических веществ и предложенными там формулами и как объяснить тот приведенный в [5] факт, что теплоемкость таких веществ, как $MnCl_2$, As_2O_3 и др., удовлетворительно описывается даже одночленными выражениями вида D_2 и D_1.

Автор настоящей статьи не считает, что эти экспериментальные результаты, если они не должны быть в некоторой части пересмотрены* и если речь идет о действительно высокоанизотропных веществах, заведомо не могут быть объяснены в приближении сплошной среды,— необходимо только правильно вычислять, но все же более вероятным представляется, что для их объяснения потребуется более точная и детальная атомная теория.

Следует подчеркнуть, что подвергнутые обсуждению в [5] вещества не обладают аксиальной упругой симметрией, и, что важнее, их пространство волновых чисел не ограничено, как предполагалось в разделе 2, плоскостями, перпендикулярными и параллельными оси симметрии.

Например, для кристаллов ромбоэдрической системы (голоэдрический класс), к которым относятся наиболее яркие, согласно [5], представители с недебаевским температурным ходом теплоемкости — слоистые кристаллы: $MnCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_2$, As, Sb, $Mg(OH)_2$ добавляется еще модуль c_{14} к тем, что имеются у гексагонального кристалла. Теперь поверхности постоянной частоты будут обладать не цилиндрической, а тригональной симметрией относительно оси k_3. Плотность $\rho_j(\nu)$ для слоистых решеток выше частоты ν_j', при которой поверхность $\nu = \nu_j(\mathbf{k})$ достигает границы пространства волновых чисел, будет теперь зависеть от ν более сложным образом, и не только потому, что обрезаться они будут не плоскостью, перпендикулярной оси симметрии, а другими плоскостями, наклонными.

Учет этих обстоятельств требует нового, специального расчета. Он поведет, надо полагать, не к таким простым формулам для теплоемкости, какие предложены в [5].

---

* Отметим, например, кристалл сурьмы, модули упругости которого известны [6]. Последние таковы, что кристалл сурьмы высокоанизотропным по упругим свойствам признать нельзя. Его не следует считать слоистым и кристаллографически — его решетка почти кубическая. Поэтому необходимо было бы специальное объяснение, если бы его теплоемкость удовлетворительно описывалась двучленным выражением, составленным из D_2 и D_3, а тем более одночленной формулой D_2.

Произведенный нами расчет теплоемкости сравнительно высокоанизотропного кристалла цинка ($\xi \approx \frac{1}{3}$ [6]) подтвердил ожидание, что и в этом случае анизотропия все же еще слишком низка, чтобы специфически проявиться в теплоемкости. Повидимому, немного существует кристаллов столь высокой (осевой) анизотропии, что к ним следует прилагать результаты раздела 2. Может быть, впрочем, теплоемкость графита, которая известна, находится в такой связи с его упругими свойствами, как это описано для слоистой решетки со связями с направленной валентностью.

Автор сердечно благодарит В. С. Фурсова за обсуждение некоторых затронутых здесь вопросов.

Выводы

1. Для кристаллов осевой (по упругим свойствам) симметрии при наличии достаточно высокой анизотропии имеется область температур, более высоких, чем те, при которых теплоемкость пропорциональна кубу температуры, и, с другой стороны, более низких, чем те, при которых выполняется правило Дюлонга и Пти, в которой температурный ход теплоемкости имеет особый вид, специфический для кристаллов осевой симметрии. Подчеркнем, что необходима, однако, очень высокая степень анизотропии, чтобы это утверждение оставалось в силе.

2. Подсчет (колебательной) теплоемкости в упомянутой области температур может быть проведен в приближении сплошной среды, как это делается в теории теплоёмкостей Дебая.

3. Проведенный подсчет показал, что теплоемкость всех слоистых (при осевой симметрии) кристаллов не выражается единой формулой. Имеется два случая. В одном из них теплоемкость в интересующем нас интервале температур указывается формулой (10). С цепочечными кристаллами дело обстоит аналогично. Формула (18) описывает теплоемкость одного из возможных цепочечных кристалов.

Академия Наук СССР
Физический институт им. П. Н. Лебедева
Москва

Поступила
12.I.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Курант и Д. Гильберт, Методы математической физики, т. I, ГИТТЛ 1951, гл. VI, § 4.
2. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1944.
3. L. Brillouin, Wave Propagation in Periodic Structures, McGraw-Hill, 1946.
4. В. В. Тарасов, ДАН, **46**, 1, 1945; **46**, 3, 1945; **54**, 1946; 58, 577, 1947.
5. В. В. Тарасов, Журн. физ. химии, **24**, 111, 1950.
6. R. F. Hearmon, Rev. Mod. Phys., **18**, 430, 1946.

РОЛЬ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ КАТАЛИЗЕ ОСАДКОМ

Г. А. Богданов и Т. И. Берненгейм

В предлагаемом сообщении приводятся результаты исследования кинетики катализа H_2O_2 при совместном действии вольфрамата натрия и хлорида бария в нейтральной среде.

В предыдущих работах дана литература вопроса и описана применяемая нами методика [1].

Газометрический метод, который мы применяли, особенно при относительно небольших концентрациях реагирующего вещества, имеет существенные преимущества вследствие своей простоты. Он дает возможность измерить достаточно точно скорость за очень малые промежутки времени и исследовать, таким образом, кинетические кривые в их дифференциальной форме.

Реакционная смесь представляла собой гетерогенную фазу: с момента прибавления катализаторов к субстрату образуется кремовый, очень объемистый осадок*, который по мере разложения перекиси водорода уменьшается в объеме, переходит к концу реакции в продукт белого цвета и после практически полного распада H_2O_2 превращается в мелкокристаллический белый осадок, во много раз меньший по объему первоначального осадка; при стоянии осадок плотно пристает к стенкам сосуда. Самым интересным из этих наблюдений является очень большое изменение величины объема осадков.

Отдельно взятый хлорид бария не катализирует процесс распада перекиси водорода. Между тем один вольфрамат натрия производит каталитическое разложение H_2O_2, и кинетическая кривая в условно нейтральной среде в координатах v, c имеет минимум и максимум. Прибавление к вольфрамату натрия хлорида бария вызывает весьма резкое изменения порядка реакции. Уже один этот факт с несомненностью указывает на совершенно иной механизм течения катализа при сометном присутствии $BaCl_2$ и Na_2WO_4.

Если концентрация $BaCl_2$ эквивалентна концентрации Na_2WO_4 или превосходит ее, то катализ осуществляется только осадком, и в растворе, отделенном от осадка, не происходит практически каталитического разложения H_2O_2. В противоположность этому, если концентрация Na_2WO_4 превосходит концентрацию $BaCl_2$, то катализ идет как гетерогенно при участии осадка, так и гомогенно в растворе. Одним из нас ранее было доказано [2], что катализ H_2O_2 вольфраматом натрия идет в растворе гомогенно через образование нескольких промежуточных соединений, которые были выделены в чистом индивидуальном состоянии.

В настоящей работе мы ставили целью исследовать каталитические явления именно осадком и, следовательно, вели опыты при концентрации $BaCl_2$, превосходящей концентрацию Na_2WO_4, с тем, чтобы исключить гомогенный катализ в растворе.

Кинетическое разложение перекиси водорода при совместном присутствии хлорида бария и вольфрамата натрия оказалось совершенно другим, чем можно было ожидать на основании данных кинетики, получен-

---

* Осадок в начале опыта в зависимости от концентрации H_2O_2 имеет слегка желтоватый или кремовый цвет.

ных при воздействии на процесс распада H_2O_2 хлоирда кальция и вольфрамата натрия [3], причем настолько оригинальным, что примера подобного течения реакции мы не встречали в химической литературе.

На прилагаемом рисунке изображены кинетические кривые, полученные при $c_W = 0{,}0167\ M, c_{Ba} = 0{,}0334\ M,\ t = 35°$ С и концентрации перекиси водорода, равной для опытов 1, 2, 3, 4 соответственно 0,573; 0,455; 0,137; 0,067 M.

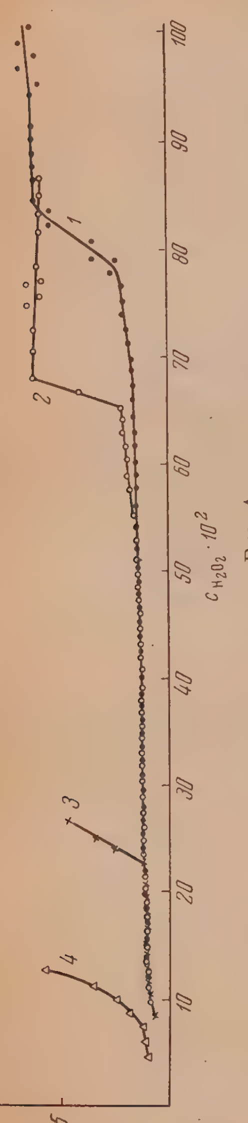


Рис. 1

Объем реакционной смеси для всех опытов равен 24 мл. На оси ординат отложена скорость реакции в г-экв на литр. Кривые *1*, *2* получены при относительно больших начальных концентрациях субстрата. Как видно, характерными признаками для них являются:

а) скорость реакции в начале процесса мало изменяется по мере уменьшения наличной концентрации субстрата вследствие его разложения;

б) затем при некоторой наличной концентрации H_2O_2 скорость реакции вдруг резко уменьшается и опять идет почти по уравнению нулевого порядка до весьма малой оставшейся концентрации реагирующего вещества.

Кривые *3*, *4*, скоростей реакции, полученные при относительно малых исходных концентрациях перекиси водорода, имеют резкие переломы в начале опыта, при этом отсутствует наблюдаемая в границах области больших начальных концентраций H_2O_2 независимость скоростей от наличной концентрации субстрата в начале процесса. Во всех опытах начало перелома кинетических кривых последовательно, закономерно изменяется в связи с изменением начальной концентрации субстрата: чем меньше начальная концентрация перекиси водорода, тем ближе перелом к началу координат.

Из представленного рисунка видно, что скорость реакции зависит от начальной концентрации субстрата лишь в области переломов кривых, между тем как до и после переломов скорость распада H_2O_2 не зависит от исходной концентрации перекиси водорода, и кинетические кривые практически накладываются друг на друга.

При внимательном рассмотрении своеобразных кривых скорости распада H_2O_2 при совместном действии $BaCl_2 + Na_2WO_4$, а также, принимая во внимание изученный одним из нас процесс разложения перекиси водорода под влиянием $Na_2WO_4 + CuSO_4$, вполне естественно может явиться предположение, что наблюдаемый такой оригинальный в кинетическом отношении очень сложный ход реакции обусловлен последовательным течением нескольких различных процессов, по меньшей мере двух, сопровождающихся последовательным изменением самих катализаторов. Можно было бы также предположить, что с катализаторами происходят какие-либо необратимые изменения в течение именно каталитической реакции, особенно в области переломов кривых, когда появление очень резкого уменьшения скорости невольно внушает мысль, что в этот момент имеет место какой-то другой процесс, чем на протяжении первой части

кривой вследствие этого вполне возможно изменение скорости процесса; в таком случае можно ожидать, что катализаторы, один раз проделавшие реакцию, будут при повторном действии субстрата вести себя иначе, чем это наблюдалось в первый раз, несмотря на то, что аналитические опыты в данном катализе показали их полную количественную неизменность.

Уже наблюдаемая независимость скорости реакции на большой части течения ее исключает сомнение в возможности необратимых изменений в ходе процесса.

Из полученных кинетических кривых вытекает наиболее вероятное предположение об образовании нескольких промежуточных продуктов различных свойств и состава, причем каждый участок кривой обусловлен последовательным возникновением нового промежуточного соединения. Из того факта, что характер кривых является функцией скорости реакции v от наличной концентрации c, иначе говоря, что порядок реакций меняется по мере изменения наличной концентрации H_2O_2 вследствие ее разложения, следует, что возникающие на разных участках промежуточные продукты отличаются в первую очередь различным количественным содержанием в своем составе перекисного кислорода*.

Возникает вопрос, чем же можно объяснить наличие перелома кривых скоростей при любой исходной концентрации субстрата и его закономерный, последовательный сдвиг в сторону уменьшающихся начальных концентраций регулирующего вещества? Эти факты должны быть приписаны возникновению различной активности и состава промежуточных продуктов, независимо от начальной концентрации субстрата. В пользу высказанного предположения также говорят одинаковые величины ординат-скоростей, как в самом начале реакции, так и в области нулевого порядка, независимо от того, какая концентрация субстрата была взята первоначально. Однако в границах области малых исходных концентраций H_2O_2 наиболее активный промежуточный продукт образуется лишь в самом начале реакции взаимодействия H_2O_2 с катализаторами; между тем в последующей части кривой, отвечающей нулевому порядку, ведет катализ менее активный и вместе с тем более бедный перекисным кислородом промежуточный продукт. В противоположность этому, в границах области относительно больших начальных концентраций перекиси водорода раз возникшей в самом начале реакции наиболее богатый перекисным кислородом промежуточный продукт ведет катализ и непрерывно регенерируется в условиях лишь значительного избытка H_2O_2 и после перелома уступает свою роль менее богатому перекисным кислородом, а следовательно, в данном случае и наименее активному промежуточному соединению.

С высказанным предположением о наиболее вероятной причине столь сложного хода катализа стоят также в соответствии вышеуказанные изменения объема осадка и колориметрические наблюдения. В итоге исследования мы ставили задачу получение предполагаемых продуктов в индивидуальном состоянии. Наши предположения, касающиеся механизма этого процесса,нашла свое полное подтверждение: предсказанные продукты выделены в чистом виде, и установлен их состав.

Перейдем теперь к описанию метода их получения и результатам анализа. К 10 мл 30% H_2O_2, охлажденной сухим льдом, прибавляется 10 мл предварительно охлажденного раствора, содержащего 3 г Na_2WO_4, затем к полученному желтому без осадка раствору через 6—8 мин. прибавляется при перемешивании 10 мл охлажденного приблизительно до 0° С раствора, содержащего 3 г $BaCl_2$. Реакционный стакан охлаждается сухим льдом. После прибавления $BaCl_2$ из водного раствора тотчас же выпадает светложелтый осадок.

* Замедление скорости реакции в самом конце течения ее может быть обусловлено или уменьшением концентрации субстрата, или появлением относительно малоактивного промежуточного вещества.

Полученный продукт отфильтровывается через стеклянный фильтр, тщательно охлаждаемый снаружи сухим льдом, при отсасывании водоструйным насосом. Осадок промывается четыре раза этиловым спиртом, сильно охлажденным предварительно сухим льдом, и подвергается анализу. Для определения перекисного кислорода некоторое количество продукта около 0,2 г без взвешивания помещается в стеклянную тугоплавкую пробирку, которая быстро соединяется с газовой бюреткой. Продукт подвергается разложению вначале при комнатной температуре, затем при нагревании. Сухой остаток анализируется на BaO и WO_3 известными методами. Результаты анализа приводят к формуле $BaWO_8$. Полученный первольфрамат бария довольно неустойчив на воздухе и в воде.

Получение второго предвиденного нами промежуточного продукта с меньшим содержанием перекисного кислорода сводится к осторожному разложению $BaWO_8$ на воздухе или под маточным раствором весьма незначительным повышением температуры; для этого светложелтый продукт снимается с сухого льда и держится вблизи него некоторое время, пока при рассмотрении в лупу все кристаллы станут однородными и окрашены в кремовый цвет.

Кремовый продукт также подвергается анализу на BaO, WO_3 и перекисный кислород. Данные анализа отвечают составу $BaWO_6$. Светлокремовый первольфрамат бария малоустойчив на воздухе и в воде.

Выделенные соединения до сих пор не были известны в литературе.

Если в условиях, аналогичных получению $BaWO_8$, после прибавления к перекиси водорода вольфрамата натрия сразу же прибавить хлорид бария, то образовавшийся осадок отвечает в основном низшему кремовому первольфрамату бария состава $BaWO_6$, который содержит некоторое количество высшего светложелтого первольфрамата бария состава $BaWO_8$.

Как указывалось, данный катализ осуществляется осадком: при наличии светложелтого осадка идет быстрое выделение кислорода, затем осадок становится кремовым, параллельно с этим скорость реакции явно уменьшается, к концу опыта осадок становится белым и скорость процесса еще более замедляется. Столь своеобразные последовательные превращения особенно рельефно отражаются на кинетических кривых. Перегиб кинетических кривых, сопровождающийся появлением осадка белого цвета к концу опыта еще до полного прекращения катализа позволяет думать, правда с некоторой осторожностью, о возможности возникновения третьего промежуточного белого продукта с еще меньшим содержанием перекисного кислорода. В связи с этим мы провели серию опытов с целью поисков и выделения белого промежуточного вещества.

Если к 10 мл охлажденной концентрированной H_2O_2 прибавить сначала 10 мл раствора, содержащего 3 г $BaCl_2$, а затем прибавить 10 мл раствора Na_2WO_4, содержащего 3 г Na_2WO_4, то полученный осадок, отфильтрованный и промытый спиртом от маточного раствора, при стоянии на воздухе при комнатной температуре становится белым и содержит в своем составе перекисный кислород. В результате анализа полученного белого продукта установлено, что отношение в нем числа молей $BaWO_4$ к числу молей выделившегося из него перекисного кислорода равно в среднем приблизительно 1 : 0,82. Если бы это отношение было равно 1 : 0,75, то оно отвечало бы формуле ($Ba_2W_2O_{11}$). Если допустить, что состав белого продукта соответствует приведенной формуле, то содержание в нем несколько большего количества перекисного кислорода, возможно, обуславливается прочно адсорбированной перекисью водорода или примесью более богатого перекисным кислородом первольфрамата.

Анализ белого продукта после двухчасового нахождения его на воздухе при $t = 15°C$ привел к тем же результатам, т. е. отношение $BaWO_2 : O_2$ равно 1 : 0;82. Получение белого продукта было повторено при охлаждении реакционного сосуда снегом, однако результаты анализа дали отно-

шение $BaWO_4 : O_2$, равное 1 : 0,83. Белый продукт на воздухе весьма медленно теряет перекисный кислород: при лежании в закрытой пробирке в течение 10 дней он еще содержал около 40% перекисного кислорода.

Хотя образование третьего промежуточного белого продукта согласуется с кинетическими данными и колориметрическими наблюдениями, однако дальнейшая проверка по установлению его индивидуальности представляется необходимой и достаточно интересной.

Таким образом, исследованный нами чрезвычайно сложный катализ со столь оригинальными кинетическими кривыми нашел свое прямое объяснение, заключающееся в непосредственном выделении предвиденных нами новых веществ, не описанных еще в литературе.

Выводы

1. Исследовано совместное действие хлорида бария и вольфрамата натрия на процесс распада H_2O_2 осадком под раствором. Установлено, что кинетическое течение катализа очень сложно: при относительно большой исходной концентрации субстрата имеет место нулевой порядок — весьма резкое падение скорости — нулевой порядок — замедление скорости в конце опыта; при относительно малой начальной концентрации субстрата наблюдается очень резкое падение скорости — нулевой порядок — замедление скорости в конце процесса.

В соответствии с изменением порядка реакции происходит также неожиданно резкое уменьшение объема и изменение цвета осадка по мере уменьшения наличной концентрации субстрата вследствие его разложения.

2. Сделано предположение, что наблюдаемые явления обусловлены образованием нескольких промежуточных соединений различных свойств и состава. Поиски предсказанных продуктов привели к выделению неизвестных еще в литературе первольфраматов бария; установлен их состав и разработана методика их получения.

Поступила
14.I.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, 24, 1450, 1950; 25, 323, 333, 1951.
2. Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, 25, 49, 1951.
3. Г. А. Богданов и Т. И. Беркенгейм, Журн. физ. химии, 25, 1313, 1951.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АБСОРБЦИИ ДИОКСАНА

Н. А. Богомолов и Н. Н. Степаненко

Некоторые авторы [1, 2] при измерении дипольных моментов в качестве растворителя пользовались диоксаном, способным, как известно [3], расщеплять ассоциированные комплексы молекул до одиночных молекул. Ряд исследователей [3, 4] правильно указывает на необходимость весьма осторожного применения диоксана вследствие его квадрупольного воздействия. Однако опыт показывает, что для многих органических кислот результаты измерений дипольных моментов в парах и из растворов в диоксане хорошо совпадают [5]. Швингель и Грин [6] установили, что дипольный момент диоксана в парообразном состоянии равен нулю. Тавасолли [7] и Вильямс [8], определяя дипольный момент диоксана из растворов, пришли к заключению, что диоксан слабо полярен. Смайс и Вельс [9] производили исследование чистого диоксана и получили значение дипольного момента 0,45—0,47 D, а Воган [10] показал, что поляризация диоксана в интервале 14—60° С не зависит от температуры.

Ввиду сказанного представило интерес исследовать поляризацию диоксана в достаточно широком интервале температур в диапазоне ультравысоких частот и дециметровых электромагнитных волн. Мы воспользовались для этого установкой, построенной на основе метода Друде — Кулиджа, которая давала возможность измерять одновременно диэлектрическую проницаемость ε и коэффициенты абсорбции $\varkappa$. Для наших измерений нами были сконструированы генераторы по схеме Эзау, а конденсаторы были изготовлены из круглых платиновых листков диаметром около 4 мм с расстоянием между ними около 3 мм, помещенных в тонкостенные стеклянные колбочки, имеющие строго шарообразную форму. Конденсаторы находились почти на уровне проводов лехеровой системы. Измерения производились от —12 до +79° С. Низкие температуры получались при помощи сухого льда, а высокие путем направления струи горячего воздуха. Исследованный диоксан имел плотность 1,0316 при 20° С, т. кип. 101,2° С, а показатель преломления 1,423 при 18° С. Расчет производился по формуле Кулиджа, видоизмененной Г. В. Потапенко [11].

Результаты измерений ε и значение поляризации P приведены в табл. 1. При всех температурах коэффициент абсорбции оказался равным нулю.

Таблица 1

Зависимость ε и P от температуры при $\lambda = 1{,}5$ м

t °C	−12	0	5	10	18	34	45
ε	2,26	2,29	2,35	2,37	2,29	2,26	2,23
P (см³)	24,5	25,1	26,2	26,5	25,6	25,5	25,4

В табл. 2 приведены результаты измерений диоксана на волне 63,5 см. Плотность диоксана была 1,0348 при 22° С.

Таблица 2

Зависимость ε и P от температуры при $\lambda = 63{,}5$ см

t °C	−6	0	6	10	17	45	79
ε	2,21	2,26	2,31	2,34	2,29	2,23	2,18
P (см³)	24,0	24,7	25,5	26,0	25,5	25,2	24,9

Коэффициенты абсорбции диоксана при всех указанных в табл. 2 температурах также оказались равными нулю.

Из данных табл. 1 и 2 видно, что поляризация диоксана от температуры не зависит.

Выводы

На установке, построенной на основе метода Друде—Кулиджа на волнах 1,5 м и 63,5 см, были произведены измерения диэлектрической проницаемости и коэффициентов абсорбции диоксана и вычислены значения поляризации его при различных температурах. Ход поляризации диоксана приводит к заключению, что он неполярен. Коэффициенты абсорбции диоксана оказались равными нулю в исследованном интервале температур.

2-й Государственный
медицинский институт
Москва

Поступила
14.I.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Воларович и Н. Н. Степаненко, ЖЭТФ, 10, 817, 1940.
2. C. I. Wilson a. H. H. Wenzke, Journ. Chem. Phys., 2, 545, 1934 и др.
3. Ч. Ф. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, ОНТИ, Москва, 1937.
4. А. А. Боргардт, ЖЭТФ, 21, 436, 1951.
5. C. Zahn, Phys. Rev., 37, 1516, 1931.
6. C. H. Schwingel a. E. W. Greene, Journ. Am. Chem. Soc., 56, 3, 1931.
7. А. Тавасолли, Диссертация, Лаб. физики в Сорбонне, 1937.
8. J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 5, 1930.
9. C. P. Smyth a. W. S. Waals, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 6, 1931.
10. W. S. Voughan, Phil. Mag., 27, 661, 1938.
11. Г. А. Потапенко, Труды 3-го съезда Российской ассоциации физиков, 1923.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА

II. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТОГО ГАЗА В ОБЛАСТИ АТОМНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

В. И. Шехобалова, И. В. Крылова и Н. И. Кобозев

Одним из важнейших вопросов гетерогенного катализа является выяснение связи между степенью кристалличности вещества и его каталитической активностью. Что является первичным носителем каталитической активности — кристалл или аморфная фаза, состоящая из отдельных атомных группировок? Все первоначальные воззрения на природу активного центра исходили из активности локальных нарушений кристаллической решетки [1—3].

В противоположность этому, в теории активных ансаблей [4—6] активные центры связываются с атомными образованиями на носителе, которые закреплены на нем силами адсорбционного характера и «заперты» в отдельных миграционных ячейках поверхностной мозаики, препятствующих ассоциации атомной фазы катализатора в более крупные агрегаты (ее кристаллизации).

В случае однокомпонентного катализатора роль носителя выполняет закристаллизовавшаяся фаза самого катализатора.

В наиболее чистом виде атомная фаза катализатора стала исследоваться после создания теории активных ансамблей, при проведении работ с катализаторами на носителях в сильно разведенных слоях. Теория активных ансамблей дает вполне определенную характеристику активного центра как совокупности определенного числа атомов и устанавливает количественные математические законы образования таких группировок на мозаичных поверхностях. Полученный до сих пор опытный материал показал не только качественное, но в большинстве случаев количественное согласие с теорией: с разведением слоя удельная каталитическая активность или экспоненциально растет (одноатомный ансамбль), или проходит через максимум, лежащий при значении $\alpha_{макс}$, которому отвечает ассоциация наибольшей доли нанесенного вещества в полиатомные активные ансамбли (из двух, трех, четырех и т. д. атомов). Исследования последнего времени обнаружили появление определенных и иногда весьма резких аномалий в ходе функций каталитической активности при переходе к сверхразведенным слоям активных веществ на носителях. Этому вопросу будут посвящены специальные работы. Часть таких аномалий уже описана в работе Н. И. Кобозева и И. А. Зубовича [7].

Общим результатом проделанных исследований является вывод, что активные структуры образуются в таких областях заполнений, где не может быть заметного количества кристаллических образований. Этот вывод полностью подтверждается магнитными измерениями катализаторов, проведенными совместно с В. Б. Евдокимовым, И. Н. Озерецковским, А. Н. Мальцевым и И. А. Зубовичем [18] в нашей лаборатории.

Таким образом, повышенная каталитическая активность атомной фазы является твердо установленным фактом.

Гораздо труднее ответить на вопрос — активна ли, кроме атомной, также и **кристаллическая** фаза катализатора?

Как известно, современная наука не располагает непосредственными экспериментальными методами наблюдения за отдельными адсорбиро-

ванными атомами или небольшими атомными группировками, являющимися носителями каталитической активности. Например, электронная микроскопия даже при наивысших увеличениях (в несколько сот тысяч раз) способна констатировать объемные группировки не менее чем из нескольких тысяч атомов, т. е. далеко превосходящие размеры активных центров. Именно поэтому этот метод, оказавшийся весьма эффективным при изучении макроструктур (кристаллов, макромолекул, бактерий, вирусов), так мало дал для познания природы каталитически активных поверхностей.

Методом решения вопроса об активности кристаллической фазы может явиться идентификация активных центров при разных степенях заполнения поверхности носителя, произведенная по надлежаще выбранному макроскопическому признаку.

Такими макроскопическими характеристиками могут служить:

а) Активность единичного каталитического центра; ее постоянство в широкой области заполнений, вплоть до кристаллического катализатора (без носителя), однозначно доказывает идентичность активного центра во всей изученной области.

б) Кинетический закон катализа; сохранение этого закона в широкой области заполнений также является надежным средством идентификации активного центра, особенно если этот закон достаточно характерен.

в) Энергия активации; постоянство этой важной характеристики в широкой области заполнений также имеет большое значение для идентификации активных центров.

Идентификация активных центров железных аммиачных катализаторов по первой макроскопической характеристике а) была проведена Н. И. Кобозевым и Л. Л. Клячко-Гурвичем [9], причем было показано, что активность единичного центра железа [Fe_3] почти точно сохраняется от весьма разведенных слоев железа на угле и асбесте, до чисто железных кристаллических катализаторов. Этот факт представляет весьма убедительный довод в пользу того, что кристаллическая фаза катализатора сама по себе является каталитически инертной и обязана своей активности адсорбированной на ней атомной фазе.

В настоящей работе для идентификации активных центров используются две остальные макроскопические характеристики катализатора — кинетический закон каталитического процесса и его энергия активации.

В качестве каталитического процесса было выбрано окисление сернистого газа в серный ангидрид на адсорбционных слоях платины и палладия в широком диапазоне заполнений поверхности носителя (силикагеля), начиная от полностью рентгеноаморфных и кончая явно кристаллическими слоями.

Выбор этого процесса был обусловлен крайне специфическим видом его кинетического закона [см. уравнение (1)], установленного для кристаллического катализатора Боденштейном и Финком [10]*. Это исключало возможность какого-либо случайного совпадения или имитации кинетического порядка реакции, что всегда возможно для «банальных» кинетических законов (нулевого, первого, второго порядков).

Кинетика окисления сернистого газа на платине и палладии

Опыты по изучению кинетики окисления сернистого газа производились в стандартной изотермической установке, подробно описанной в предыдущем сообщении [11].

---

* Уравнение Боденштейна и Финка применимо при концентрациях, далеких от равновесных. В общем виде кинетический закон для окисления сернистого газа выведен В. П. Плигуновым [12].

Кинетика окисления сернистого газа изучалась на платине при степенях заполнения: 0,0005; 0,0033; 0,0049; 0,0125; 0,035; 0,040. Кроме того, был испытан один специально приготовленный образец, заведомо содержащий значительное количество кристаллической платины. Кинетические кривые снимались при скоростях протока газа в 15, 50, 80, 120, 180 л/час и при температурах 450, 400 и 350° С.

В качестве временного параметра была выбрана обратная величина скорости протока, и, следовательно, полученные константы отличались

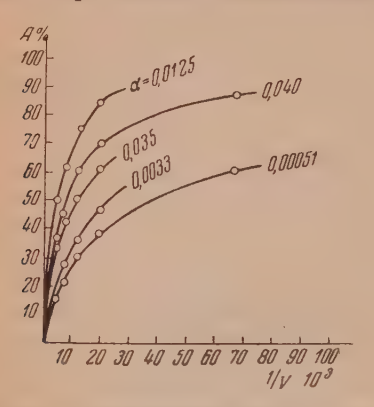


Рис. 1. Кинетические кривые Pt на силикагеле; $t = 450°$C

Рис. 2. Кинетические кривые Pt на силикагеле; $t = 400°$C

от истинных на множитель пропорциональности между временем пребывания газовой смеси в зоне реакции и обратной величиной скорости.

Полученные кинетические кривые приведены на рис. 1—3.

Константы скорости вычислялись по уравнению Боденштейна и Финка, которое по данным многих исследователей в случае достижения таких степеней контактирования, которые лежат далеко от равновесных, хорошо выражают кинетику окисления сернистого газа:

$$-\frac{d\,[SO_2]}{dt} = K\frac{[SO_2]}{\sqrt{[SO_3]}}. \qquad (1)$$

Если обозначить через a процент SO_2 в исходной смеси, а через x процент SO_3 в отходящих глазах, то вводя процент контактирования $b = \frac{x}{a}\cdot 100$, получим

$$-\frac{d\left[a - \frac{ab}{100}\right]}{dt} = K\frac{\left(a - \frac{ab}{100}\right)}{\sqrt{\frac{ab}{100}}} \qquad (2)$$

или, дифференцируя левую часть и производя необходимые сокращения, получим

$$\frac{db}{dt} = K\frac{10\,(100 - b)}{\sqrt{ab}}. \qquad (3)$$

Далее

$$\frac{\sqrt{a}}{10}\int\frac{\sqrt{b}\,db}{100 - b} = \int kt + \text{const} \qquad (4)$$

и после интегрирования получаем

$$\sqrt{a}\left[\ln\frac{10 + \sqrt{b}}{10 - \sqrt{b}} - \frac{\sqrt{b}}{5}\right] = kt + \text{const}. \qquad (5)$$

При $t = 0$, $\text{const} = 0$

$$k = \frac{1}{t}\sqrt{a}\left[\ln\frac{10+\sqrt{b}}{10-\sqrt{b}} - \frac{\sqrt{b}}{5}\right] \tag{6}$$

или, переходя от времени к скорости протока:

$$k' = v\sqrt{a}\left[\ln\frac{10+\sqrt{b}}{10-\sqrt{b}} - \frac{\sqrt{b}}{5}\right]. \tag{7}$$

Подобное же кинетическое исследование было проведено и для палладиевых катализаторов с различными степенями заполнения.

Кинетические кривые, представленные на рис. 1—4, были получены для двух температур: 450 и 500° при скоростях протока газовой смеси в 15, 50, 80 и 120 л/час. Значения констант, вычисленные по уравнению (1), даны в табл. 1*.

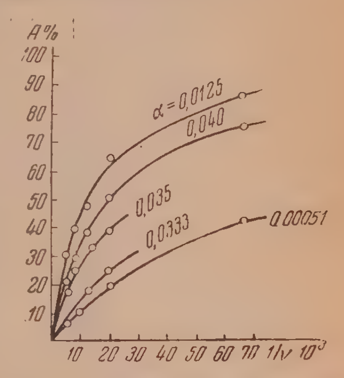


Рис. 3. Кинитические кривые Pt на силикагеле; $t = 350°$C

Как видно (табл. 1), константы, вычисленные по уравнению (7), держатся вполне устойчиво для каждого заполнения в очень широком диапазоне заполнений носителя металлом (от 0,0005 до 0,08), т. е. при сгущении слоя в 160 раз, а также в широком интервале скоростей протока газа (от 15 до 180 л/час) и проценте контактирования (от 10 до 40%). Эти данные с полной определенностью доказывают постоянство кинетического закона окисления SO_2 от самых разведенных, чисто атомных катализаторов до самых концентрированных, явно содержащих кристаллическую фазу.

Таблица 1

α — степень заполнения носителя Pt и весовой %	$t°$ \ v	15	50	80	120	180	$k_{ср}$
α = 0,0005	450	20	27	25	22	22	23
%Pt ~ 0,05	400	9,3	9,6	10,8	8,6	6,5	8,7
	350	—	2,15	3,5	3,6	2,3	2,75
α = 0,0033	450	—	38	39	30,6	37	36
%Pt ~ 0,3	400	—	11,4	11,6	10,7	10,8	11,2
	350	—	4,3	4,0	4,3	4,1	4,15
α = 0,0049	450	40,6	56	55	40	41	46
%Pt ~ 0,5	400	19,4	20,4	16,3	15,4	20	17,9
	350	7,2	6,4	6,9	—	—	6,8
α = 0,0125	450	—	168	175	166	160	166
%Pt ~ 1,25	400	54	76	63	67	60	64
	350	—	19,2	17	20	21	19
α = 0,035	450	—	65	71	70	77	71
%Pt ~ 3,5	400	—	25,4	33,1	30,6	27,6	27
	350	10,2	5,2	6,3	9,2	9,2	8,15
α = 0,04	450	—	95	97	84	80	89
%Pt~4	400	—	47	42	32	37	39,5
	350	12	11,4	10	10,8	9,2	10,6
Кристаллический образец %Pt ~ 8	400	—	—	176	177	178	177
	350	—	—	82	61	70	70
	300	—	—	10,5	16	15,7	16

* Константы, относящиеся к данной температуре, но к разным скоростям, расположены в горизонтальных строчках табл. 1 и 2.

Аналогичная картина наблюдается и для палладия на силикагеле (табл. 2 и рис. 4). Подчинение палладиевых катализаторов тому же кинетическому закону убедительно доказывает общий механизм окисления

Таблица 2

α — степень заполнения носителя Pd и весовой %	$t°$ \ v	15	50	80	$k_{ср}$
$\alpha = 0{,}97 \cdot 10^{-3}$	500	2,25	2,04	1,88	2,00
%Pd ~ 0,05	450	0,615	0,625	0,660	0,630
$\alpha = 1{,}35 \cdot 10^{-2}$	500	5,25	5,6	5,28	5,40
%Pd ~ 0,7	450	1,78	1,70	1,76	1,77
$\alpha = 1{,}79 \cdot 10^{-2}$	500	6,8	7,6	—	7,2
%Pd ~ 0,9	450	2,55	2,32	—	2,4
$\alpha = 4{,}46 \cdot 10^{-2}$	500	3,85	4,0	4,85	4,0
%Pd ~ 2,1	450	1,25	1,66	1,30	1,35

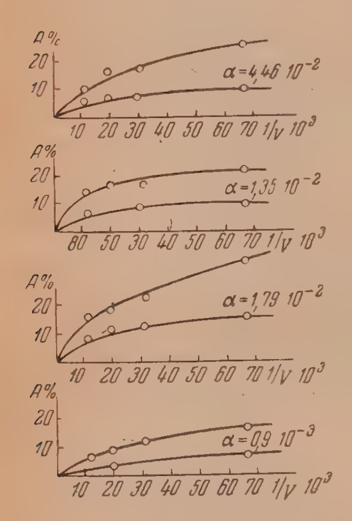


Рис. 4. Кинетические кривые Pd на силикагеле при 500 и 450°C

Рис. 5. Вычисление энергии активации Pt на силикагеле

сернистого газа на платине и палладии, что находит свое выражение и в идентичности их активных центров: (Pt_1) и (Pd_1).

Как показывают наши данные, уравнение (1), найденное для катализа на платиновой проволоке, оказывается полностью применимым и к очень сильно разведенным слоям платины и палладия на дисперсном носителе. *Таким образом, по кинетическому закону активные центры на платиновой проволоке и на очень слабо заполненном дисперсном носителе являются идентичными.*

В качестве второго критерия идентичности активных центров взята величина энергии активации.

На рис. 5 приведена зависимость $\lg k'$ от $1/T$ для разных слоев платины на силикагеле. Этот рисунок отчетливо показывает практическую параллельность прямых, т. е. постоянство энергии активации окисления сернистого газа, начиная от самых разведенных слоев и до кристаллического образца. Среднее значение этой энергии активации равно 19 000 кал.

Энергия активации для палладиевых катализаторов также не зависит от заполнения и равна 27 000 кал.

Таким образом, и по энергии активации активные центры для разведенных слоев и для кристаллического образца оказываются вполне идентичными.

Двойная совпадающая идентификация активных центров,— по кинетическому закону и по энергии активации,— не оставляет сомнений в тождестве этих центров для атомных разведенных слоев и для кристаллической платины. Следовательно, в обоих случаях элементарным каталитически активным центром окисления является единичный атом платины или палладия, адсорбированной носителем, т. е. поверхностью силикагеля или поверхностью кристаллов платины.

Поверхность этих кристаллов не участвует в каталитическом акте, так как это не могло бы не отразиться на кинетическом законе и энергии активации; она играет роль фиксатора атомной фазы, по инертности сравнимого с силикагелем.

Из наших работ известно, что инертные носители металлических ансамблей, не меняя структуры ансамблей, могут влиять на их активность примерно в пределах одного порядка. Влияние кристаллической платины лежит в тех же пределах или, вероятно, даже ниже. Действительно, десятикратному измерению активности при 450° С отвечает вариация энергии активации приблизительно на 5000 кал, что́ значительно превышает разницу энергии активации для верхней и нижней прямых на рис. 5.

Следует считать, что полученные данные однозначно исключают кристаллическую фазу платины из каталитического акта окисления. Чтобы «спасти» активную роль кристаллической фазы в катализе, пришлось бы допустить сохранение кристаллов до самых высоких степеней разведения, притом с теми же свойствами, что и в грубокристаллических образцах.

Подобная попытка была сделана М. И. Темкиным и С. Л. Кипперманом [13], которые старались магнитными измерениями подтвердить кристалличность разведенных слоев железа. Проверка показала [8], что все их результаты основаны на экспериментальной ошибке.

Все заслуживающие доверия опытные данные согласно показывают, что исчезновению кристаллов с разведением слоя отвечает не ослабление, а, как правило, увеличение каталитической активности, и что характеристические параметры катализатора, как это особенно отчетливо показано в настоящей работе, сохраняются от сильно разведенных атомных слоев до явно кристаллических образцов.

Выводы

1. Произведена идентификация активных центров платиновых катализаторов (при окислении сернистого газа), начиная от сильно разведенных рентгеноаморфных слоев платины на силикагеле до явно кристаллических катализаторов.

В качестве характеристических свойств были выбраны: вид кинетического закона окисления сернистого газа и величина энергии активации.

2. Установлено, что особый вид кинетического закона:

$$-d\,\frac{[SO_3]}{dt} = k\,\frac{[SO_2]}{\sqrt{[SO_3]}},$$

найденный для каталитического окисления сернистого газа на платиновой проволоке, остается справедливым до самых разведенных слоев платины на силикагеле (до степени заполнения 0,0005).

Найдено, что тому же закону подчиняется и окисление сернистого газа на палладии, что доказывает общий механизм катализа на платине и палладии.

Это подтверждается и одинаковой структурой активных центров: (Pt_1) и (Pd_1).

3. Установлено, что энергия активации окисления сернистого газа на платине постоянна, начиная от сильно разведенных слоев Pt/силикагель до кристаллического катализатора, и равна 19 000 кал.

Энергия активации на палладии равна 27 000 кал.

4. Сохранение вида кинетического закона и величины энергии активации от сильно разведенных рентгеноаморфных слоев до кристаллических образцов с несомненностью доказывает тождество активных центров у аморфных (атомных) и кристаллических катализаторов.

В данном случае элементарным активным центром является единичный атом платины (или палладия) (Pt_1), (Pd_1), фиксированный поверхностью носителя — силикагеля или кристаллической платины.

Кристаллическая фаза платины практически не влияет на характер активного центра и, следовательно, не играет определяющей роли в каталитическом акте.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
9.II.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Taylor, Proc. Roy. Soc. A, **108**, 105, 1925.
2. Тайлор, Усп. химии, **1**, вып. 5, 1932.
3. Schwab u. Pitch, Zs. phys. Chem., **12**, 427, 1931.
4. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **13**, 9, 1939.
5. Н. И. Кобозев, Уч. зап. МГУ, **86**, 29, 1946.
6. Н. И. Кобозев, Н. А. Решетовская, Журн. физ. химии, **23**, 388 1949.
7. Н. И. Кобозев и И. А. Зубович, ДАН, **52**, 131, 1946.
8. В. Б. Евдокимов, И. Н. Озерецковский и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **26**, 135, 1952; Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович, А. Н. Мальцев, Журн. физ. хим., **26**, 9, 1952.
9. Н. И. Кобозев, Л. Л. Клячко-Гуревич, Журн. физ. химии, **13**, 1939.
10. Bodenstein u. Fink, Zs. phys. Chem., **60**, 46, 1907.
11. В. И. Шехобалова, И. В. Крылова, Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **26**, 703, 1952.
12. В. П. Плигунов, Диссертация, Индустриальный ин-т, Одесса, 1941.
13. М. И. Темкин, С. Л. Киперман, Сборник «Кинетика и катализ», т. 6, стр. 206, 1947.

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА ДВУХКОМПОНЕНТНЫМИ СИЛИКАТНЫМИ СТЕКЛАМИ

Е. Ф. Гросс и В. А. Колесова

Известные в литературе работы, посвященные комбинационному рассеянию света силикатными стеклами, имели своими объектами главным образом стекла многокомпонентные [1—5]. Исследования эти не носили систематического характера и велись на случайных образцах, состав которых зачастую не был точно известен (в частности, количество окислов щелочных металлов в стекле давалось суммарно, а не раздельно по катионам). Многокомпонентные стекла давали спектры, интерпретация которых была затруднительна и не позволяла делать заключения о том, какой вклад вносят в спектр стекла его химические компоненты. Большой шаг вперед в этом направлении представляет собой работа М. Ф. Вукса и В. А. Иоффе, посвященная изучению комбинационного рассеяния света двухкомпонентными натриево-силикатными и свинцово-силикатными стеклами с различным относительным содержанием компонент [6].

Структура стеклообразных тел до настоящего времени еще представляет собой нерешенную проблему. Стекло является сложным образованием и только исследование его свойств различными методами может прояснить вопрос об его структуре. При этом из-за трудности задачи целесообразно вести исследования прежде всего на объектах простого химического состава.

Нами были предприняты систематические исследования двухкомпонентных стекол, содержащих окислы различных щелочных металлов с почти одинаково меняющимся процентным соотношением кремнезема и щелочного окисла.

В этой работе излагаются результаты исследования калиево-силикатной и натриево-силикатной систем стекол, одного литиево-силикатного стекла, а также стеклообразного кремнезема. Состав исследованных стекол приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав стекол (по синтезу)

Условное обозначение	Молекулярные проценты				Условное обозначение	Молекулярные проценты			
	SiO_2	K_2O	Na_2O	Li_2O		SiO_2	K_2O	Na_2O	Li_2O
K-15	85	15	—	—	N-20	80	—	20	—
K-17,5	82,5	17,5	—	—	N-23	77	—	23	—
K-20	80	20	—	—	N-30	70	—	30	—
K-23	77	23	—	—	N-33,3	66,7	—	33,3	—
K-27	73	27	—	—	N-40	60	—	40	—
K-30	70	30	—	—	N-43	57	—	43	—
K-33,3	66,7	33,3	—	—	N-47	53	—	47	—
K-40	60	40	—	—	N-50	50	—	50	—
K-43	57	43	—	—	L-30	70	—	—	30

Калиево-силикатные стекла от К-15 до К-33* и стекло N-20

* Авторы признательны Н. А. Тудоровской за представление этих образцов и образца стеклообразного кремнезема.

варились в больших заводских печах, остальные — в лабораторных условиях. Образцы отливались в форме брусков размером 20 × 20 × × 50 мм, и их поверхности полировались. Так как большинство исследованных стекол было гигроскопично, на поверхности образцов для предохранения их от соприкосновения с влагой воздуха приклеивались защитные стеклянные пластинки.

Несмотря на то что при варке стекол было обращено особое внимание на получение по возможности однородных и беспузырных образцов, практически это не удавалось. Образцы стекол получались плохого качества, с очень большим количеством пузырей и свилей. Эти дефекты образцов весьма затрудняли исследование. Изучение спектров комбинационного рассеяния света в силикатных стеклах даже хорошего качества связано с большими трудностями. Комбинационный спектр стекол состоит обычно из слабых широких размытых полос, наблюдение которых очень затрудняется из-за фона сплошного спектра, вызванного флуоресценцией, а также релеевским и паразитным рассеянием. При образцах же плохого качества, как это было в нашем случае, трудности эксперимента увеличиваются.

Спектры комбинационного рассеяния света стекол, а также стеклообразного кремнезёма ,фотографировались на стеклянном двухпризменном спектрографе (светосила $f/3,5$; дисперсия 25 Å/мм в области 4358 Å). Освещение образца светом ртутной лампы ПРК-2 производилось через конденсор. Сплошной фон паразитного света, имеющийся в спектрах некоторых образцов, убирался фильтром (раствор азотнокислого празеодима в воде).

Таблица 2*

Комбинационные частоты стекол системы K_2O-SiO_2 (в обратных сантиметрах)

	1	2	3	4	5	3*	6	7
Аналог в спектре SiO_2	494 (10)	601 (3)	701 (1)	791 (10)	975 (1)	1026	1075 (6)	1182 (5)
К-15	510 (7)	608 (2)	696 (1)	790 (3)	978 (1)	—	1096 (10)	1171 (8)
К-17,5	518 (7)	603 (2)	698 (1)	776 (3)	979 (2)	—	1097 (10)	1165 (8)
К-20	524 (7)	607 (2)	710 (1)	783 (3)	986 (2)	—	1098 (10)	1160 (8)
К-23	530 (7)	604 (2)	720 (1)	781 (2)	984 (2)	—	1102 (10)	1158 (8)
К-27	538 (7)	596 (2)	720 (1)	770 (2)	980 (2)	—	1102 (10)	1153 (7)
К-30	538 (7)	596 (2)	726 (1)	786 (2)	981 (2)	—	1104 (10)	1148 (6)
К-33,3	543 (7)	606	—	779 (1)	979 (2)	1030 (1)	1105 (10)	—
К-40	559 (8)	600	732 (0)	—	942 (5)	1032 (2)	1102 (10)	—
К-43	596 (8)	—	725 (2)	—	948 (7)	1035 (2)	1104 (10)	—

* В скобках дана относительная, оцененная визуально интенсивность полос (интенсивность полосы 5 в стекле N-20 принята за единицу).

Часть спектров фотографировалась на стеклянном трехпризменном спектрографе ИСП-51 с камерой $f = 270$ мм с применением светосильной установки для освещения образца. В этом случае для уменьшения интенсивности паразитного рассеяния к одному из торцов образца приклеивался стеклянный зачерненный рог. При таком способе съемки комбинационные спектры стекол удавалось получать за 2—3 часа.

Было обнаружено, что при увеличении содержания щелочи в стеклах обеих систем комбинационные полосы изменяются по частоте и интенсивности. Частоты комбинационных полос и их относительные интенсивности для стекол калиево-силикатной и натриево-силикатной систем приве-

Таблица 3*

Комбинационные частоты стекол системы Na_2O-SiO_2 (в обратных сантиметрах)

	1	2				5	3*	6	7
Аналог в спектре SiO_2	494 (10)	601 (3)	791 (10)	—	—	942 (1)	1026	1075 (6)	1182 (5)
N-20 . . .	525 (5)	590 (2)	792 (3)	—	—	944 (1)	1048 (1)	1091 (10)	1144 (3)
N-23 . . .	528 (5)	601 (2)	778 (3)	—	—	942 (1)	1056 (1)	1095 (10)	1153 (3)
N-30 . . .	542 (6)	595 (2)	785 (3)	—	—	943 (2)	1053 (1)	1097 (10)	1143 (3)
N-33,3 . .	567 (7)	599 (2)	773 (3)	—	—	942 (3)	1071 (1)	1105 (9)	1132 (2)
N-40 . . .	576 (8)	592 (2)	786 (2)	—	—	947 (8)	1072 (2)	1097 (8)	1124 (2)
N-43 . . .	590 (8)	601	—	—	—	949 (10)	1035 (3)	1081 (10)	—
N-47 . . .	601 (8)	—	—	—	—	962 (10)	1030 (3)	1072 (10)	—
N-50 . . .	601 (8)	—	—	849 (1)	927 (1)	973 (10)	1051 (3)		1112 (1)

* В скобках дана относительная, оцененная визуально интенсивность полос (интенсивность полосы 5 в стекле N-20 принята за единицу).

дены в табл. 2 и 3. Одинаковыми цифрами в таблицах обозначены полосы, обнаруживающие аналогичные изменения частот с увеличением содержания щелочи в обеих системах. Комбинационные частоты плавленого кремнезема приведены в табл. 4.

Таблица 4

Комбинационные частоты плавленого кремнезема (в обратных сантиметрах)

Литературные данные			Авторы	Литературные данные			Авторы
Гросс и Романова [1]	Куюмцелис [2]	Лангенберг [3]		Гросс и Романова [1]	Куюмцелис [2]	Лангенберг [3]	
213				800	780	806	791 середина полосы
263 (на фоне)	230		(на фоне*)				
322					915		840
370							943
444	450	450	441				975
500	500	492	494	1030	1030		1026
	607	603	601			1056	
625				1085	1090		1075 середина полосы
666							
	720		701		1160		1138
747				1190		1195	1182 середина полосы
				1234	1230		1219
					1390		1385
							1535

* В области частот 200—400 см⁻¹ мы наблюдали на сплошном фоне трудно различимые максимумы, интенсивности, частоты которых приблизительно совпадали с указанными в работе [1].

Зависимость частот от процентного содержания щелочного окисла в стеклах дана на рис. 1 и 2. Изменения интенсивностей полос даны на рис. 3 и 4.

Для изучения вопроса о влиянии иона металла на спектр стекла были исследованы три образца стекла: K-30, N-30 и L-30, содержащие одинаковое количество (30 мол. %) окисла щелочного металла — K или Na или Li. Комбинационные частоты этих стекол для сравнения приведены в табл. 5, рис. 5 дает их графическое изображение.

При рассмотрении полученных экспериментальных данных обращают на себя внимание следующие факты.

Рассмотрим спектры калиево-силикатной и натриево-силикатной систем. С изменением состава стекол ряд частот в спектрах обеих систем изменяется аналогичным образом. Так, полоса 1 при увеличении содержания K_2O и Na_2O в соответствующих стеклах систематически увеличивает-

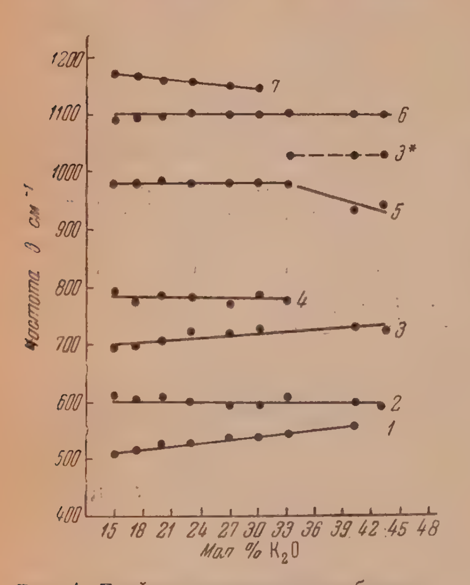


Рис. 1. График зависимости комбинационных частот от процентного содержания K_2O в стекле

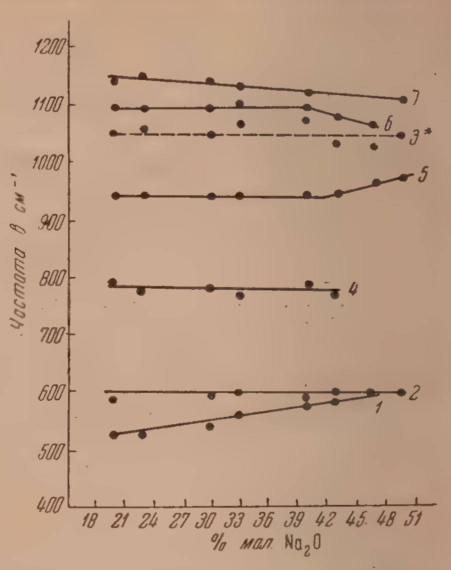


Рис. 2. График зависимости комбинационных частот от процентного содержания Na_2O в стекле

ся по частоте, сливаясь затем с полосой 2, остающейся практически неизмененной по частоте и интенсивности в спектрах стекол всех составов. Полоса 4, слабая и очень размытая, также не меняется по частоте, но интенсивность ее постепенно уменьшается, так что в стеклах, содержащих больше 40% щелочи, эта полоса исчезает из спектра. Полоса 7 уменьшается по частоте и приближается к полосе 6, а также несколько уменьшается по интенсивности.

Таблица 5

Комбинационные частоты стекол, содержащих 30 мол. % окисла различных щелочных металлов (в обратных сантиметрах)

L-30	N-30	K-30
545	542	538
599	595	595
792	786	726
943	943	786
1046	1053	981
1106	1097	1104
	1143	1148

Другая группа частот ведет себя несколько иначе и с изменением состава стекол обнаруживает изменения, характерные для данной системы. Спектры калиево-силикатных стекол отличаются от спектров натриево-силикатных присутствием слабой полосы 3, расположенной около 700 см$^{-1}$, которая увеличивается по частоте при увеличении содержания K_2O в стекле. Полоса 5 в той и другой системах имеет разные абсолютные значения (980 см$^{-1}$ в системе $K_2O - SiO_2$ и 940 см$^{-1}$ в системе $Na_2O - SiO_2$). Кроме того, она обнаруживает разный ход частот в стеклах, содержащих больше 40% щелочи: в калиевых стеклах частота уменьшается, а в натриевых — увеличивается. Но интенсивность этой полосы в обеих системах изменяется аналогично: полоса очень слаба в спектрах

стекол с малым содержанием щелочи и становится самой интенсивной в спектрах стекол, содержащих больше 40% щелочи. Интенсивная полоса в калиево-силикатных стеклах в пределах ошибок измерения не изме-

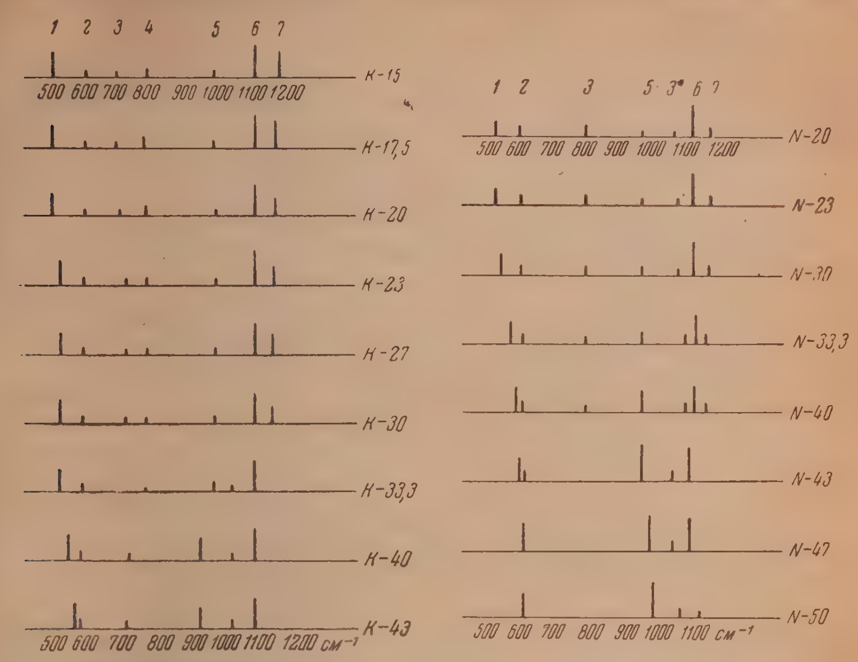


Рис. 3. Схематическое изображение комбинационных спектров стекол системы $K_2O — SiO_2$

Рис. 4. Схематическое изображение комбинационных спектров стекол системы $Na_2O — SiO_2$

няет частоту. В натриево-силикатных стеклах до стекла N-40 эта полоса также остается неизменной по частоте. В стеклах же N-43 и N-47 она уменьшается по частоте, а в стекле N-50 исчезает из спектра. В натриевых стеклах присутствует слабая полоса 3*, частоту которой удается определить только с большой погрешностью. Аналог этой частоты имеется и в спектрах некоторых калиевых стекол (на графиках полоса 3* нанесена пунктиром). В спектре стекла N-50 появляются две новые частоты 840 и 927 см$^{-1}$, не наблюдавшиеся в спектрах стекол других составов. К сожалению, аналогичное калиевое стекло K-50 не было исследовано, ввиду того что образец такого состава по техническим причинам не удалось изготовить.

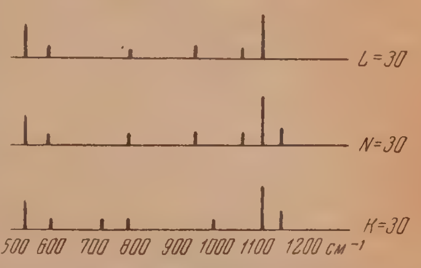


Рис. 5. Схематическое изображение комбинационных спектров стекол, содержащих 30 мол % щелочного окисла: Li_2O, Na_2O и K_2O соответственно

Таким образом, наблюдая зависимость изменения комбинационных полос от состава стекол, видно, что эта зависимость в основных чертах одинакова как для калиево-силикатной, так и для натриево-силикатной систем. При этом изменение состава стекол ведет за собой изменение (по частоте или интенсивности*) не всех, а только некоторых комбинацион-

* Оценка интенсивности полос носит только качественный характер.

ных полос: с изменением состава одни полосы систематически меняются, другие же не обнаруживают заметных изменений. Однако и меняющиеся и не меняющиеся с составом полосы одинаковы для обеих систем.

Все такие «аномальные» изменения в комбинационных спектрах стекол [отступления от монотонного хода частот и интенсивностей (рис. 1, 2, 3, 4)] происходят в области составов, близких к метасиликату входящего металла (т. е. при содержании в стекле свыше 40 мол. % щелочного окисла). В натриево-силикатном стекле при составе 50% Na_2O и 50% SiO_2, отвечающем метасиликату натрия (Na_2SiO_3), мы обнаружили спектр, мало похожий на спектр стеклообразного кремнезема, который, повидимому, нужно считать характерным для стеклообразного метасиликата. Мы не заметили никаких особенностей на графиках 1—4 около точек, отвечающих составу бисиликата металла, которые отмечают в своей работе М. Ф. Вукс и В. А. Иоффе. Наш результат согласуется и с данными рентгенографического исследования Е. А. Порай-Кошица [7], показавшим, что рассеяние натриево-силикатными стеклами слагается из рассеяния стеклообразными SiO_2 и Na_2SiO_3 (метасиликатом натрия).

При сравнении комбинационных спектров стекол, содержащих одинаковое количество (30 мол. %) различного щелочного окисла (K-30, N-30 и L-30) видно (табл. 5 и рис. 5), что эти спектры в основных своих чертах подобны. В спектрах всех трех стекол наблюдается одинаковое количество частот (за исключением полосы 7 в спектре L-30, которая, возможно, неразличима из-за большой ширины полосы 6). Абсолютное значение частот наблюдаемых полос, в пределах ошибок измерения, в основном одинаково (за исключением полосы 5 в K-30).

Для всех частот, наблюдаемых в спектре стекол, имеются аналоги в спектре стеклообразного кремнезема. Нет ни одной частоты, которую нельзя было бы сопоставить с частотою в спектре кварца. Таким образом, можно, повидимому, сделать заключение, что в спектрах стекол проявляются только различные колебания атомов кремния относительно атомов кислорода.

Обращает на себя внимание, что в спектрах стекол нет частоты, которую можно было бы с определенностью приписать колебанию кислород-металл. Такая частота должна была бы меняться при изменении массы колеблющихся атомов, так как можно полагать, что квазиупругие силы для связей O — Li, O — Na и O — K близки по величине, и основной переменной величиной, определяющей частоту, является приведенная масса. В нашем случае при замене атома лития на атом калия приведенная масса μ системы O — Me меняется от 5 до 11, комбинационные же частоты в спектрах стекол не обнаруживают соответствующих изменений. Нам не удалось найти и в литературе данных о частотах колебания O — Me. Возможно, что эти колебания мало активны и не проявляются в спектрах.

В связи с тем, что колебательный спектр стеклообразного кремнезема еще не интерпретирован, затруднительна интерпретация частот в спектрах силикатных стекол.

Матосси сделал попытку расшифровать инфракрасные спектры силикатов [8], введя в рассмотрение тетраэдр SiO_4 в качестве структурной единицы кварца и силикатных стекол, а также и кристаллических силикатов. Колебания такого тетраэдра в основном и должны, по мысли Матосси, определять колебательный спектр силикатов. Привлечение Матосси тетраэдра SiO_4 и интерпретация спектров силикатов при помощи четырех частот, присущих пятиатомной тетраэдрической молекуле (какой и является тетраэдр SiO_4), была основана на том экспериментальном факте, что сложные спектры большинства силикатов имеют некоторые общие черты, в частности, присутствие среди других линий четырех частот. Эти частоты, в зависимости от состава силиката, меняют положение в спектре, но расположены всегда в областях около 500, 600, 800 и 1100 см$^{-1}$. (Эти

частоты Матосси в своих работах и приписывает колебаниям тетраэдра SiO_4.)

Однако такая попытка вряд ли является достаточно обоснованной. В большинстве кристаллических силикатов и в силикатных стеклах атомы кремния и кислорода связаны друг с другом в непрерывную пространственную сетку *. В этой сетке каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода и каждый атом кислорода или отдает обе свои связи двум различным атомам кремния, или же одной связью соединен с атомом металла, а другой—с атомом кремния. Вследствие этого вряд ли можно говорить о присутствии в силикатах тетраэдров как таковых, ибо все тетраэдры или непосредственно или через металл соединены друг с другом. Поэтому, как нам кажется, неправильно трактовать спектры силикатов, исходя из колебаний изолированной группы SiO_4. В пользу этого говорит и то обстоятельство, что спектры силикатов и даже простейших по составу их представителей — кристаллического и плавленого кварца — содержат гораздо большее число частот, чем спектр тетраэдрической пятиатомной молекулы.

Нам представляется, что более правильно рассматривать задачу расшифровки спектров кристаллических силикатов, исходя не из тетраэдрической пятиатомной молекулы SiO_4, а из непрерывной сетки, и подходить к решению этой задачи так, как это делается обычно при изучении колебаний кристаллической решетки. При этом в каждом конкретном случае необходимо принимать во внимание кристаллическую симметрию исследуемого силиката и число атомов в элементарной кристаллической ячейке, как это делается в теории кристаллической решетки Борна. По такому пути пошел Заксена [9] в работе по интерпретации колебательного спектра кристаллического кварца.

Нам думается, что расшифровка колебательного спектра плавленого кварца и силикатных стекол должна вестись также через колебательный спектр кристаллической решетки кварца, а не через спектр изолированного тетраэдра SiO_4.

Более детальное рассмотрение экпериментальных данных, относящихся к щелочно-силикатным стеклам, и их обсуждение в связи с существующими гипотезами строения стекла будут приведены в отдельном сообщении.

Выводы

1. Спектры комбинационного рассеяния света двухкомпонентными силикатными стеклами, содежащими одинаковое количество разных щелочных окислов (в нашем случае 30 мол. % K_2O, N_2O и Li_2O), в основных своих чертах подобны. Общее число частот в спектрах соответственных стекол одинаково. Одинаковы также, в пределах ошибок измерения, и абсолютные значения частот наблюдаемых спектральных полос (за исключением полосы 940 $см^{-1}$ в спектрах стекол N-30 и L-30 и полосы 980 $см^{-1}$ в спектре стекла K-30).

2. Зависимость частот комбинационных полос от состава стекол, изученная на системах K_2O — SiO_2 и Na_2O — SiO_2, оказалась в основном одинаковой. При изменении состава стекол (увеличение содержания щелочного окисла) часть комбинационных полос не меняется по частоте. Другая часть частот систематически изменяется (из них одни увеличиваются, другие уменьшаются). Однако и меняющиеся с составом и неменяющиеся частоты соответственны в спектрах обеих систем. Изменения интенсивности также наблюдаются на соответственных полосах.

* В непрерывной сетке силикатных стекол могут, конечно, иметься области упорядоченной структуры — так называемые кристаллиты, но и их нельзя рассматривать изолированно.

3. Для всех наблюденных комбинационных частот имеются свои аналоги в спектре плавленого кремнезема. Таким образом, можно сказать, что в спектрах стекол проявляются только различные колебания атомов кремния относительно атомов кислорода.

4. Среди комбинационных полос в спектрах стекол нет ни одной полосы, которую можно было бы с определенностью приписать колебанию атома кислорода относительно атома металла.

5. Все «аномальные» изменения, наблюдаемые на ряде полос в системах K_2O — SiO_2 и Na_2O — SiO_2 (при изменении состава стекол), происходят в областях составов, близких к метасиликату металла, т. е. при содержании в стекле свыше 40 мол. % щелочного окисла.

6. При составе стекла 50 % Na_2O и 50 % SiO_2 наблюдается спектр, который, повидимому, следует считать характерным для стеклообразного метасиликата.

Академия Наук СССР
Институт химии силикатов
Ленинградский
государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила
20.II.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Ф. Гросс и М. Ф. Романова, Zs. f. Phys., 55, 744, 1929.
2. T. Kujumzelis, Zs. f. Phys., 97, 561, 1935; **100**, 221, 1936.
3. R. Langenberg, Ann. d. Phys., **28**, 104, 1937.
4. R. Norris, Proc. Ind. Acad. Sci., **14A**, 178, 1941.
5. D. Rank, A. Douglas, Journ. Opt. Soc. Amer., 38, 966, 1948.
6. М. Ф. Вукс и В. А. Иоффе, Изв. АН СССР, сер. техн., № 3, 61, 1938.
7. Е. А. Порай-Кошиц, ДАН, **40**, 394, 1943.
8. F. Matossi, Kruger. Zs. f. Phys., 99, 1, 1936; F. Matossi, Glastechn. Ber., **16**, 258, 1938. F. Matossi, H. Bluschke, Zs. f. phys., **108**, 295, 1938.
9. B. Saksena, Proc. Ind. Acad. Sci., 12A, 93, 1940.

ДИСКУССИЯ

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ. III.

(Ответ О. А. Реутову)

Д. Н. Шигорин

Статья О. А. Реутова [1] посвящена критическому анализу моей работы [2].

Современные принципиальные вопросы теории химического строения; насыщаемость химических валентностей в сложных органических молекулах, имеющих π-электроны; выяснение роли π-электронного взаимодействия в системах с «сопряженными связями»; распределение π-электронной плотности в сложных органических молекулах в зависимости от природы атомов, групп их составляющих, а также от их геометрического строения О. А. Реутов объявляет решенными «еще в конце прошлого столетия». Заниматься дальнейшей разработкой этих важнейших проблем органической химии на основе теории А. М. Бутлерова с учетом современных данных химии и физики по О. А. Реутову не имеет смысла. Точка зрения О. А. Реутова по этому вопросу явно несостоятельна. Проблема насыщенности химических валентностей в сложных органических молекулах в связи с общей проблемой раскрытия природы взаимного влияния атомов, групп в соединениях (особенно с «сопряженными связями») есть и будет животрепещущей проблемой органической химии.

Известно, что в науке существует преемственность. Безусловно, все, что сделано ценного в решении вопросов насыщаемости химических валентностей М. А. Ильинским, Тиле и др., в каком-то виде учитывается современной органической химией. Но сказать, что этим исчерпывается решение указанных проблем, значит повернуть историю вспять. Несостоятельность выводов (общего характера), сделанных О. А. Реутовым, объясняется тем, что его «критический» подход был весьма односторонним, а именно: не заметил главного и уделил особое внимание второстепенному.

Мною [2, 3, 4,] рассмотрен ряд важнейших конкретных примеров органической химии: ароматические соединения, соединения с «конъюгированными связями», ориентация замещения в бензольном кольце, внутрикомплексные соединения, водородная связь* и др. С точки зрения развитых нами представлений находят свое объяснение и те вопросы, которые не мог объяснить «явлением сопряжения связей» О. А. Реутов (пиридин, хлорбензол). Например, ориентацию в хлорбензоле можно объяснить следующим образом.

В молекуле бензола все π-электроны находятся в одинаковых условиях. Каждый из них одновременно образует связи с двумя соседними атомами. При замене атома водорода на галоид облако π-электрона атома углерода, непосредственно связанного с ним, будет существенно деформировано. Произойдет изменение энергии электрона, а поэтому изменится характер его движения и форма электронного облака. π-Электрон становится π-образным электроном, т. е. имеет место изменение в направлении $\pi \rightarrow \sigma$. Однако при этом не обязательно существенное изменение в положении центра симметрии электронного облака по отношению к ядрам атомов. Одновременно с этим атом галоида вызывает смещение σ-электронов вдоль цепи (индуктивный эффект), что приводит к образованию полярности в связи C — Cl. Электронная плотность атома хлора, повидимому, приобретает свойства π-образной электронной плотности, т. е. имеет место превращение σ-электронной плотности в π-образную электронную плотность. В результате этого в молекуле хлорбензола создаются возможности для одновременного взаимодействия π-образного электрона атома C_1 с π-электронами атомов C_2 и C_6 и атомом хлора за счет избыточного отрицательного заряда и «неподеленной» пары электронов. Полярность связи C — Cl была бы более значительной, если бы не существовало первого эффекта (изменения характера движения π-электрона атома C_2). Действительно, взаимодействие π-образного электрона атома углерода с атомом галоида приводит к смещению отрицательного заряда галоида в обратном направлении, т. е. к уменьшению его на атоме галоида.

В действительности оба эффекта взаимосвязаны и проявляются одновременно. Дипольный момент хлорбензола должен быть меньше дипольного момента хлористого этила. Это подтверждается экспериментальными данными: $\mu_{C_2H_5Cl} = 2{,}05\ D$, а $\mu_{C_6H_5Cl} =$

---

* Вопросы, связанные с природой внутрикомплесных соединений и водородной связи, автором рассмотрены в докладе, сделанном на спектроскопической конференции в мае 1952 г.

$= 1{,}70\ D$. Далее, одновременное взаимодействие π-образного электрона атома C_1, не только с π-электронами атомов C_2 и C_6, но и с атомом хлора приводит к существенному перераспределению π-электронной плотности в бензольном кольце. Взаимодействие π-электрона атома C_1 с атомом хлора приводит к ослаблению его взаимодействия с π-электронами атомов C_2 и C_6. Атомы C_2 и C_6 приобретают некоторую относительную ненасыщенность. В свою очередь, это служит причиной усиления взаимодействия π-электронов атомов C_2 и C_6 с π-электронами атомов C_3 и C_5. Атомы C_3 и C_5 становятся более насыщенными. Поэтому взаимодействие π-электронов атомов C_3 и C_5 с π-электроном атома C_4 ослаблено. Атом C_4 приобретает относительно большую электронную плотность, большую ненасыщенность. Таким образом, атомы C_2, C_6 и C_4, т. е. орто- и пара-положения оказываются более ненасыщенными, обладающими относительно большей электронной плотностью. Так можно объяснить орто- и пара-ориентацию галоида в бензольном кольце. Сильный индукционный эффект в рассматриваемом случае, далеко не компенсируется эффектом изменения характера движения π-электронов в поле соседних ядер. Это приводит к обеднению бензольного конца электронной плотностью, что, повидимому, делает его более «пассивным».

Вообще для производных бензола, содержащих ориентанты первого рода, нами было отмечено, что межатомные расстояния между атомами 2—3 и 5—6 в бензольном кольце должны быть самыми короткими, т. е. между указанными атомами сосредоточена относительно большая электронная плотность. Из этого следует, что уже в самих молекулах этого типа имеется тенденция к образованию хиноидных структур, которые могут возникнуть в химической реакции. На возможность образования промежуточных хиноидных комплексов при реакциях замещения в ароматических системах впервые указал Е. А. Шилов [5].

В чем же состоит основная цель «критического» анализа О. А. Реутова? Ответ прост и ясен. Реутов стремится всеми средствами «доказать», что «существует явление сопряжения связей».

Как обстоит дело в действительности? Существует ли «явление сопряжения связей?» Химическая связь есть определенный вид взаимодействия атомов в молекуле посредством валентных электронов, характер которого зависит от природы непосредственно взаимодействующих атомов, характера движения их электронов, а также от природы окружающих атомов, групп и их взаимного расположения. Когда мы переходим от одной молекулы к другой, например от этилена к пропилену или к бутадиену, то всякий раз введение новой группы атомов будет существенно изменять природу связей. Причиной изменения является взаимное влияние атомов, групп. Значит, не взаимодействие связей определяет природу взаимного влияния атомов, групп, а природа взаимного влияния атомов, групп определяет характер связей в молекуле. Взаимное влияние атомов, групп связано со взаимодействием их электронов. Таким образом, явление взаимного влияния атомов, групп в молекулах состоит не во взаимодействии связей,— «сопряжении связей», двойной-двойной, простой-двойной и простой-простой, а во взаимодействии электронов, которое будет зависеть от их энергетического состояния характера их движения, а также от природы атомов и их взаимного расположения.

Поэтому «явления сопряжения связей» не существует в природе. Совершенно несостоятельно утверждение О. А. Реутова, рассматривающего «явление сопряжения связей» как определенный вид взаимного влияния атомов, групп.

О. А. Реутов пишет: «Отметим прежде всего, что Шигорин считает правильной теорию взаимного влияния В. В. Марковникова и не видит в ней никаких методологических пороков. Легко показать, что теория взаимного влияния методологически не отличается от представлений о сопряжении связей».

Ни легко, ни трудно не удалось О. А. Реутову этого показать. Его также не спасает и цитата из трудов В. В. Марковникова, содержание которой направлено против О. А. Реутова. В представлении о «явлении сопряжения связей» вся проблема взаимного влияния атомов, групп поставлена с «ног на голову». Сторонники «явления сопряжения связей» считают, с другой стороны, что этим представлением можно объяснить и природу взаимного влияния атомов и реакционную способность вещества. Это иллюзия. В этом, мне кажется, и состоит основной вред представлений о «сопряжении связей» как явлении. Этим отвлекается внимание исследователя от разрешения основных вопросов теории химического строения, в том числе и от выяснения природы взаимного влияния атомов групп в «конъюгированных системах». О. А. Реутов считает, что «сопряжение связей» есть нечто особенное по отношению ко взаимодействию электронов. Он пишет: «Теоретическая трактовка огромной массы экспериментальных фактов органической химии, относящихся к вопросу о взаимном влиянии атомов в молекулах, выражена в положениях об электронных смещениях и сопряжении связей» [6].

Наконец, О. А. Реутов, не найдя объяснения с точки зрения обычного сопряжения при объяснении ориентирующей (в орто- и пара-положение) способности хлора в бензоле, придумал новое явление — «сопряжение электронов».

Он пишет: «Здесь имеет место сопряжение валентных электронов галоида с π-электронами бензольного кольца» [6].

И это О. А. Реутов называет теорией, построенной на всеобъемлющих принципах и закономерностях современной науки. По аналогии с «явлением сопряжения связей» следовало бы говорить о «явлении кумулирования двойных связей» и т. п., но это также несостоятельно, как и представление о «явлении сопряжения связей» (как особом виде взаимодействия связей).

Представление о «явлении сопряжения связей» вредно также и в том смысле, что оно искажает и подменяет важное структурнохимическое положение теории строения А. М. Бутлерова о значении порядка связей в определении химического строения молекул.

Из теории А. М. Бутлерова следует, что не только наличие определенных групп и связей («по кратности») определяет химическую природу соединения, но и последовательность их расположения. Учение о порядке химических связей атомов в трудах А. М. Бутлерова занимает одно из центральных мест.

А. М. Бутлеров писал: «Мы принуждены таким образом придти к рассматриванию порядка химической связи, существующей между атомами в частице, а это и есть химическое строение вещества» [7]. Общая теория химического строения включает следующие три основные части, тесно связанные между собой.

1. Валентно-химические и пространственные отношения атомов в молекуле. Основным вопросом этого раздела является изучение «кратности» связей и последовательности их расположения (порядка связей).

2. Выяснение природы взаимодействия атомов (химической связи), обоснование определенного порядка связей в молекулах. Истолкование природы взаимного влияния атомов, групп в связи с вопросом о порядке связей в системе и др.

3. Изучение реакционной способности молекул в зависимости от строения, природы реагента, среды и условий реакции. Во всех этих разделах теории химического строения химический метод (синтетический) играет бесспорно решающую роль. Но объективные закономерности квантовой физики также необходимы для обоснования и истолкования некоторых сторон химических закономерностей, которые, конечно, не могут быть сведены к первым. Ошибочность представлений О. А. Реутова о «сопряжении связей», как об особом явлении взаимодействия связей, объясняется в значительной мере тем, что он смешивает отдельные (хотя между собой и связанные) части теории химического строения.

Как мы уже говорили, изучение «кратности» связей и последовательности их расположения для определения природы химического строения является важной составляющей частью теории.

С этого должно начинаться изучение химического строения вообще, поэтому никто не будет отрицать укоренившуюся научную классификацию огромного числа органических соединений по кратности связи и по последовательности их расположения.

Например, известны следующие классы соединений.

$$—C—C—C— \text{ (насыщенный ряд);}$$

$$—C=C \text{ (соединения с ненасыщенными связями),}$$

$$—C=C—C;$$

$$C=C—C—C=C;$$

$$—C=C—C=C \quad \text{(соединения с «конъюгированными связями» или соединения с «сопряженными связями»);}$$

$$C=C=C \text{ (соединения с «кумулированными связями») и др.}$$

Известно, что каждый класс имеет свои типические реакции. Все это действительно составляет фундамент органической химии как науки. Было бы нелепостью это отрицать. Научные понятия, как соединения с «конъюгированными» двойными связями или, иначе говоря, соединения с «сопряженными связями», соединения с «кумулированными связями», на данном этапе развития теории химического строения безусловно играют большую роль.

Правда, эти понятия даже на данном этапе развития науки нуждаются в значительных уточнениях. Первоначально в эти понятия вкладывалось лишь чередование «одинарной» и «двойной» связей и, конечно, принималось во внимание соответствующее поведение соединений с таким расположением связей в химической реакции.

В настоящее время химическая наука обладает значительно более глубокими знаниями об этих системах, и мы знаем, что в молекуле бутадиена и, тем более, в системах с «продолженными конъюгированными связями» такого простого чередования связей нет. Я уже не говорю о том, что эти понятия нуждаются еще в более существенном уточнении и развитии для соединений с «конъюгированными связями» в различного рода циклах (в ароматических соединениях, октациклотетраене и др.).

В бензоле, как известно, нет чередования «простой» и «двойной» связи, а осуществляется иной своеобразный порядок связей. Я бы назвал порядок связей в бензоле как циклическую систему с равноценными кумулированными π-связями (т. е. две π-связи при одном атоме углерода). Нет никакого сомнения, что некоторые из этих понятий, характеризующих порядок связей, со временем будут уточнены, а некоторые

заменены новыми. Однако представление о порядке связей в молекуле не утратит своего значения; наоборот, эти перемены будут характеризовать развитие этого представления, будут открыты новые последовательности в расположении связей.

Развитие учения о порядке связей в соединениях, несомненно, теснейшим образом связано с познанием природы химической связи и взаимного влияния атомов, групп в молекулах. Нам представляется, что работы школы А. Н. Несмеянова действительно внесли ценный вклад в учение о порядке связей в молекулах. В работах этой школы советских химиков найдены новые типы в последовательности расположения связей. Оказывается, что поведение большого числа соединений может быть связано с определенной последовательностью расположения «двойной» и «простой» связей, а также некоторых двух простых связей. Примерами такого рода систем являются:

$$H-C-C=O,\quad H-C-C=C,\quad H-O-C=O \text{ и т. п.}$$

Для характеристики порядка связей в этих случаях, может быть, следовало бы признать правильными как научные понятия: «сопряженные σ, π-связи» и «сопряженные σ, σ-связи». Только при правильном понимании вопроса о значении порядка связей в молекулах можно оценить этот большой вклад, сделанный школой А. Н. Несмеянова в развитии теории химического строения. Сводить значение этих работ к «явлению сопряжения связей», значит принижать их роль. Правильно то, что известные черты, характеризующие порядок связей в соединении, должны являться исходным началом при выяснении природы связей, природы взаимного влияния атомов, групп в молекуле.

Но знание этих черт, характеризующих порядок связей, еще само по себе не является объяснением, вскрывающим природу связей взаимного влияния атомов, групп в молекуле. Более того, данный порядок связей подлежит закономерному обоснованию и истолкованию на основе общих закономерностей взаимодействия частиц и взаимного влияния атомов и групп в соединениях. В своей работе я пытался выяснить ряд вопросов, касающихся истолкования природы взаимного влияния атомов, групп в системах с «конъюгированными связями», в связи с общими вопросами природы химической связи, опираясь при этом на известные черты, характеризующие порядок связей в этих соединениях. Поэтому меня никак нельзя заподозрить в том, что я недооцениваю химический подход при рассмотрении вопросов.

Вопрос о том, как отразить характер взаимного влияния атомов и групп в молекуле в структурной ее формуле, мне кажется, можно решить следующим образом.

В ряде случаев можно пользоваться обычными формулами, не отражающими тонкого строения, но при правильном «чтении» этих формул по законам А. М. Бутлерова и Д. И. Менделеева можно понять очень многое. Затем эти формулы следует дополнить (когда это требуется по ходу дела) структурно-электронными формулами, описанными в моей статье.

Далее, на основании известных фактов, используя электронно-структурные формулы, можно построить формулы с графическим изображением кратности связей в виде линий и пунктиров с указанием относительного распределения электронной плотности у атомов.

Больше всего внимания О. А. Реутов уделил анализу выражения: «Связи в данной молекуле уже свои, особенные, качественно отличные от связей в другом соединении, хотя и имеют некоторые черты сходства». Действительно, что связи в разных соединениях даже одного ряда, не говоря уже о соединениях, принадлежащих к разным классам, в значительной степени отличаются не только по физическим, но и по химическим свойствам. Однако они действительно обладают определенными чертами сходства. Правда, что иногда общего содержится больше, чем особенного (с точки зрения химического поведения). Когда я указывал, что в соединении связи свои особенные, то этим хотел прежде всего подчеркнуть, что в сформировавшейся молекуле, находящейся в определенном состоянии, никаких изменений связей не происходит. Поэтому говорить об особом «явлении сопряжения связей» в сформировавшейся молекуле, находящейся в «статическом» состоянии, также несостоятельно, и с этой точки зрения. В такой молекуле между атомами установилось определенное взаимодействие (посредством электронов) с учетом их взаимного влияния. Это в конечном счете и определяет данный характер связей в соединении. О. А. Реутов, чувствуя шаткость своего положения, находит выход в том, что «явление сопряжения связей» якобы проявляется в момент возникновения нового вещества. Он пишет: «Можно осуществить реальный переход от бутилена к бутадиену, пропуская, например, первый над окисью хрома при высокой температуре:

$$CH_2=CH-CH_2-CH_3 \xrightarrow{Cr_2O_3} CH_2=CH-CH=CH_2+H_2.$$

В этой реакции мы отнимаем у соединения два атома водорода и создаем вторую двойную связь, дополнительную к уже имеющейся. Однако в момент возникновения нового вещества имеющаяся в молекуле этиленовая связь взаимодействует с вновь образующейся двойной связью». И далее: «Можно ли считать явлением изменение характера старой двойной связи (имеющейся в бутилене), возникающее вследствие

взаимодействия с новой двойной связью, которая появляется в результате реакции? Очевидно, что да. В этом смысле и говорят о статическом эффекте сопряжения, как явлении».

Откуда О. А. Реутову известно, что в бутилене в момент реакции двойная связь осталась неизменной? Видите ли, по О. А. Реутову — существует двойная связь в бутилене, отняли два атома водорода, с двойной связью ничего не произошло. Образовалась «новая» двойная связь, как «две капли воды» похожая на «старую». Наконец, наступает долгожданное «явление сопряжения» «новой» двойной связи со «старой» двойной связью, в результате чего происходит выравнивание связей. Кроме того, остается все же совершенно непонятным, почему эту процедуру «лепки» молекулы О. А. Реутов называет «статическим эффектом сопряжения», когда все это «разыгрывается» в процессе формирования частицы. Мы выше говорили, что не взаимодействие связей определяет природу взаимного влияния атомов, групп, а взаимодействие атомов (посредством электронов) и взаимное их влияние определяет определенную природу связей. В силу каких же причин О. А. Реутов так настойчиво отстаивает «явление сопряжения связей?» Мне думается, что основной причиной является абсолютизация и догматизация постулата эквивалентности и положения о насыщаемости химических валентностей. О. А. Реутов не может, повидимому, расстаться с той мыслью, что электрон в молекуле может в данный момент времени участвовать во взаимодействии только с одним другим электроном. Он не может, повидимому, признать правильным то положение, что, например π-образный электрон в молекуле при известных условиях может одновременно участвовать во взаимодействии с двумя и более π-электронами непосредственно связанных атомов, что приводит к образованию соответствующих π-связей. Здесь, мне кажется, кроется коренная ошибка, приводящая к представлению явления сопряжений связей».

Далее Реутов пишет: «С точки зрения Д. Н. Шигорина, явления сопряжения двойных связей в бутадиене нет, а есть только тот факт, что двойные связи бутадиена отличны от двойной связи в бутилене. Спрашивается, в силу чего возникает такое различие?» Это неверно. В моей работе отмечается факт различия, но и дается объяснение этому различию. О. А. Реутов иногда вместо «явления сопряжения связей» пользуется в своих рассуждениях понятием «эффекта сопряжения» («динамический» или «статический»). «Эффект сопряжения» в представлении О. А. Реутова представляется как результат взаимодействия связей — «сопряжение связей». Такое представление о «эффекте сопряжения» явно несостоятельно.

В докладе Комиссии АН СССР «эффект сопряжения» определен иначе: «Проявление взаимного влияния атомов в молекулах, специфическое для системы сопряженных связей, качественно отличающееся от индукционного взаимного влияния атомов, называется эффектом сопряжения» [8].

В самом определении ничего предосудительного не содержится. Единственное преимущество этого определения состоит в том, что этот эффект потому называется «эффектом сопряжения», что он относится к характеристике взаимного влияния атомов (а не взаимодействия связей, как у О. А. Реутова) в «сопряженных системах».

Ценность понятия об «эффекте сопряжения» будет зависеть от того, какое содержание в него вложить. Из доклада Комиссии видно, что этот «эффект сопряжения» в своей трактовке мало отличается от представлений «сопряжения связей» и «мезомерии».

Всякое научное понятие вводится, как результат обобщения единичных явлений, сущность которых уже известна. Известно, что особенности химического строения соединений с «сопряженными связями» связаны с своеобразным взаимодействием π-образных электронов в этих системах [2, 3, 4].

«Сопряженные системы» — это системы с π-электронным взаимодействием. Мне кажется, было бы более правильным вместо «эффекта сопряжения» ввести другое понятие — «эффект π-электронного взаимодействия». Эффект π-электронного взаимодействия по своей природе включается в более общий эффект изменения характера движения электронов, ранее рассмотренный нами [2, 3]. Далее О. А. Реутов, погнавшись за «тощими истинами», без всякого основания приписывает мне то, что я не высказывал и что непосредственно не следует из моих рассуждений. Из моих рассуждений, например, никак не следует того, что «нельзя сопоставлять жирные и ароматические амины», не следует выяснять механизма взаимного влияния, «вовсе отказаться от понятия функциональных групп», что я «игнорирую химический подход». Изучение качественных отличий групп, связей в различных соединениях несомненно является важным этапом для теории химического строения и этим ничуть не умаляется значимость раскрытия общих черт и свойств групп, связей в различных молекулах. Бесспорно также, что эти интересные для химической науки различия могут приобрести значение лишь при построении более общих закономерностей.

О. А. Реутов сомневается, что существует некоторая зависимость между дипольным моментом заместителя и его способностью ориентировать входящую группу в соответствующее место бензольного кольца. Действительно, некоторая зависимость существует, об этом написано в ряде трудов [9, 10].

Нечеткость изложения в статье, где сравнивается нитробензол и нитроэтилбензол, побудила О. А. Реутова отнести этот пример, как доказательство указанной зависимости. В действительности же этот пример приведен для иллюстрации общих положений, объясняющих явления ориентации в бензольном кольце. Это следует пояс-

нить. В нитробензоле (и других соединениях бензола с подобными заместителями), который можно представить следующей структурно-электронной формулой наблюдается сильный индукционный эффект, приводящий к обеднению бензольного кольца электронной плотностью («пассивация» бензольного кольца).

В этом случае положение усугубляется тем, что эффект изменения характера движения π-электронов не способствует заметно ослаблению индукционного эффекта из-за слабого взаимодействия π-электрона атома C_1 с π-образным электроном положительно заряженного атома азота нитрогруппы. Почему это взаимодействие будет относительно слабое?

π-Образный электрон положительно заряженного атома азота сильно деформирован и взаимодействует в основном с двумя атомами кислорода. В этом случае, повидимому, имеет место превращение π-электронной плотности в σ-образную электронную плотность. Кроме этого, $-\overset{+}{N}<$ не обладает избыточной электронной плотностью. С другой стороны, наличие положительного заряда на $-\overset{+}{N}<$ увеличивает индукционный эффект в связи

что, повидимому, способствует некоторому накоплению электронной плотности у атома C_1. Хотя это обстоятельство и способствует некоторому усилению взаимодействия π-электрона атома C_1 с π-образным электроном атома азота нитрогруппы, но все же в молекуле нитробензола создаются условия для усиленного взаимодействия π-электрона атома C_1 с π-электронами атомов C_2 и C_6, что приводит к ослаблению взаимодействия их π-электронов с π-электронами атомов C_3 и C_5. Таким образом, атомы C_3 и C_5 становятся менее насыщенными. Вследствие этого суммарное взаимодействие π-электронов атомов C_3 и C_5 с π-электроном атома C_4 усилено, что служит причиной относительного понижения электронной плотности у этого атома.

Итак, мета-положения в нитробензоле становятся более богатыми электронной плотностью, чем пара- и орто-положения. Положение резко меняется при переходе от нитробензола к β-нитроэтилбензолу. Индукционное влияние нитрогруппы в этом случае слабо отражается на судьбах бензольного кольца. Характер движения π-электронов кольца приближается к таковому в толуоле. β-нитроэтильная группа проявляет себя как заместитель, ориентирующий в орто- и пара-положения. В этом и состоит сущность вопроса.

Явления ориентации в бензольном кольце с точки зрения изложенных в статье представлений с одновременным учетом индукционного эффекта и эффекта изменения характера движения π-электронов в поле соседних атомов получают известное обоснование и естественное истолкование. Трактовка явления ориентации в бензольное кольцо с привлечением «таутомерного эффекта» носит необоснованный формальный характер [9].

В представлениях о «таутомерном эффекте» вопрос о насыщаемости химических связей решается в духе «теории резонанса». Поэтому все явления взаимного влияния атомов групп сведены к смещениям электронов без учета их энергетического состояния, характера их движения.

В представлениях о «таутомерном эффекте» имеются серьезные противоречия, которые никак не объясняются. Направление «таутомерного эффекта» никак не обосновывается. Так, в нитробензоле «таутомерный эффект» имеет направление от кольца к азоту, потому что последний положительно заряжен, спрашивается, чем отличается в этом случае «таутомерный эффект» от индукционного и почему в этом случае приводит к неодинаковому распределению электронной плотности в орто-, мета- и пара-положениях? В случае фенола, анилина, хлорбензола оказывается, что таутомерный эффект направлен в сторону бензольного ядра лишь только потому, что имеются у атомов O, N, Cl «неподеленные» электронные пары. Допустим, что это так, тогда неясно, почему электронные «неподеленные» пары оказывают такое воздействие на направление «таутомерного эффекта». Однако известно, что в толуоле у атома углерода (CH_3-группы) нет «неподеленных» электронных пар, а направление «таутомерного эффекта» то же, что у хлорбензола. В данном случае это, якобы объясняется «сверхсопряжением» (гиперконъюгацией). Это значит объяснить неясное непонятным. Трактовка явления

ориентации, основанная на привлечении «таутомерного эффекта», представляет формальную процедуру, состоящую в подгонке некоторых искусственных построений под факты.

О. А. Реутов правильно констатирует, что в моей статье неправильно объяснено распределение электронной плотности в пирроле, фуране, тиофене. Но можно согласиться лишь в отношении констатации. Еще задолго до публикации статьи О. А. Реутова я сам заметил допущенную ошибку. Однако эта ошибка не свидетельствует о порочности общих положений, изложенных в статье. В этом случае автор просто допустил ошибку при применении общих положений, изложенных в статье, и она никак не свидетельствует о их порочности.

С рассматриваемой точки зрения совершенно логично следует, что действительно α-положения в пирроле, фуране, тиофене являются более ненасыщенными. Строение этих соединений можно представить формулами:

Следует учитывать то обстоятельство, что в этих циклах π-электроны атомов C_3 и C_4 будут себя взаимно насыщать, так как они могут между собой всегда взаимодействовать в меру своих электронных плотностей, поэтому нужно начать рассмотрение не со стороны гетероатома, а со стороны углеродного скелета. Это логично и с той точки зрения, что специфику электронного взаимодействия прежде всего предопределяет характер цикла и взаимное расположение связей (порядок связей), а также природа взаимодействия π-электронов, все это и определяет участие гетероатомов в общей системе взаимодействия.

С точки зрения принятых нами представлений π-электрон атома C_4 взаимодействует одновременно не только с π-электроном атома C_5, но и с π-электроном атома C_3. То же самое можно сказать о π-электроне атома C_3. Таким образом, углеродные атомы C_2 и C_5 (α-атомы) приобретают известную ненасыщенность. Правда, ненасыщенность этих мест будет частично утрачена благодаря взаимодействию π-электронов этих атомов с гетероатомами. Это взаимодействие осуществляется за счет «неподеленных» электронных пар и избыточной электронной плотности, приобретенной вследствие индукционного эффекта. Совершенно очевидно, что чем сильнее взаимодействие π-электронов α-атомов с гетероатомами, тем меньше разница в насыщенности α- и β-мест. По всем данным, повидимому, это взаимодействие будет расти от пиррола к тиофену. Если это так, то разница в ненасыщенности между α- и β-положениями будет уменьшаться от пиррола к тиофену. На основании всего здесь сказанного можно объяснить изменение направления дипольного момента у пиррола, уменьшение дипольного момента фурана по сравнению с тетрагидрофураном (соответственно 0,70 D и 1,71 D) или тиофена по сравнению с тетрагидротиофеном (соответственно 0,60 D и 1,87 D).

Я никак не могу согласиться с Реутовым относительно его заключения «что такое рассмотрение не является удовлетворительным». Делая такое заключение, О. А. Реутов не рассматривал по существу ни одного положения, высказанного в статье. Однако я далек от мысли, что сделанные мною попытки подхода к решению ряда вопросов теории химического строения являются идеальными.

Поступила
24.III.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Реутов, Журн. физ. химии, 26, 598, 1952.
2. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 25, 737, 1951.
3. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 26, 1516, 1952.
4. Состояние теории химического строения в органической химии, Изд. АН СССР, стр. 284, 1952.
5. Е. А. Шилов, Украинский химический журнал, 18, 124, 1952.
6. Состояние теории химического строения в органической химии, Изд. АН СССР, стр. 220—221, 1952.
7. А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии, стр. 415—416. Изд. АН СССР, 1951.
8. Состояние теории химического строения в органической химии, Изд. АН СССР, стр. 51, 1952.
9. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1950.
10. Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, ГИИЛ, 1949.

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ КАТОДНЫХ РЕАКЦИЙ

Л. И. Антропов

В дискуссии затронуты следующие вопросы, имеющие принципиальное значение для теории электрохимических процессов: 1) характер замедленной стадии при электролитическом выделении водорода, 2) природа катодного водорода и возможные пути протекания реакций электровосстановления, 3) способ перехода в теплоту избыточной энергии, отвечающей перенапряжению водорода.

Н. И. Кобозевым и А. Н. Фрумкиным предложены различные решения этих вопросов.

Так, Н. И. Кобозев [1—8] исходит из представления о решающей роли адсорбционной связи (φ_{Me-H}) между металлом катода и атомами водорода, образующимися в результате разряда. Для всех металлов перенапряжение обуславливается замедленностью молизации и появлением активных частиц — атомов и колебательно-возбужденных молекул водорода, что оказывается возможным благодаря заниженной энергии связи Ме — Н при электролитической адсорбции. Доля активных частиц увеличивается с повышением перенапряжения и особенно велика для металлов типа Hg, Pb, Zn, слабо адсорбирующих водород.

А. Н. Фрумкин [9—14 отводит основное место роли сольватационного фактора. Высокое значение энергии гидратации ($W_{H^{\cdot}}$) приводит к тому, что в водных растворах замедленной стадией оказывается разряд водородных ионов. При этом для металлов, хорошо адсорбирующих водород (Pt, Pd, Ni), замедленность разряда является основной, а для металлов, слабо адсорбирующих водород (Hg, Pb, Zn), — единственной причиной, обуславливающей отклонение потенциала под током от его равновесного значения. Катоды ни при каких условиях не испускают в сколь-либо заметных количествах свободных атомов или иных активных водородных частиц.

Выбор между указанными теоретическими представлениями может быть произведен лишь на основании их систематической опытной проверки. Однако, как показала дискуссия между Н. И. Кобозевым и А. Н. Фрумкиным, опытный материал, на который опираются ее участники, недостаточен для решения поставленных ими весьма общих теоретических вопросов. Поэтому представляется целесообразным рассмотреть более обширный опытный материал в его совокупности и взаимной связи и на этой основе сделать заключение о возможной природе катодных реакций.

Данные по перенапряжению водорода

Наиболее точные опытные данные по перенапряжению водорода на ртутном катоде [13] в широкой области концентраций кислоты укладываются в уравнение:

$$\eta = a + b \lg j + b' \text{pH}, \tag{1}$$

т. е. перенапряжение зависит не только от плотности тока, но и от концентрации водородных ионов. Для разбавленных растворов кислот перенапряжение заметно изменяется при введении в электролит посторонних солей, не участвующих непосредственно в электродном процессе; при достаточном избытке добавки уравнение (1) применимо при любых концентрациях кислоты [15—18]. Кроме того, перенапряжение водорода на ртути зависит от природы растворителя. Так, в спиртовых растворах оно меньше, чем в водных [19, 20].

Адсорбционная теория перенапряжения не в состоянии дать объяснение наблюдающейся зависимости перенапряжения от состава раствора; последняя в то же время вполне удовлетворительно истолковывается теорией замедленного разряда.

По А. Н. Фрумкину связь между плотностью тока (j), pH раствора и перенапряжением описывается уравнением, совпадающим с эмпирической формулой (1):

$$\eta = a + \frac{RT}{\alpha F \mu} \lg j + \frac{RT}{F\mu}\left(\frac{1}{\alpha} - 1\right) \text{pH}, \tag{2}$$

где α лежит в пределах от 0 до 1. В случае ртутного катода значение α принимается, для согласия с теорией, близким к 0,5. Из (2) вытекает следующее соотношение:

$$b' = b(1 - \alpha), \tag{3}$$

позволяющее на основании опытной величины b найти значение b', что дает возможность количественно оценить изменение перенапряжения с pH по зависимости потенциала от плотности тока*. Данные для ртути количественно подтверждают уравнение (3), а вместе с тем и теорию замедленного разряда. Характер влияния добавок на величину перенапряжения также получает естественное истолкование в рамках этой теории [13]. Понижение перенапряжения, наблюдающееся при переходе от водных растворов к спиртовым, связывается теорией А. Н. Фрумкина с соответствующим уменьшением энергии сольватации и, следовательно, со снижением энергии активации разряда**.

Для других металлов с высоким перенапряжением водорода (Pb, Zn и др.) нет опытных данных, позволяющих сделать обоснованное заключение о природе замедленной стадии при электровыделении водорода. Однако повышение перенапряжения, наблюдающееся на свинцовом катоде при введении солей, содержащих поливалентные катионы [24], говорит в пользу теории замедленного разряда.

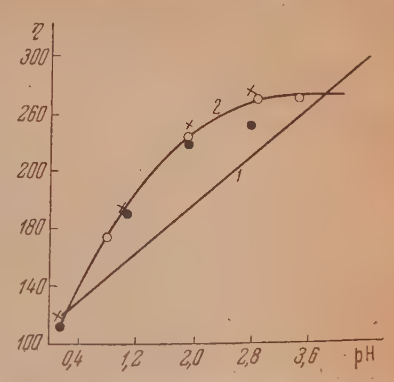


Рис. 1. Зависимость перенапряжения водорода на никеле от pH раствора: *1* — по теории замедленного разряда; *2* — по опытным данным: ○ — растворы HCl [26]; ● — растворы HCl [27]; × — растворы HCl + $1 \cdot 10^{-3}$ N $LaCl_2$ [27]

Для металлов с низким перенапряжением водорода (Pt, Ni) имеется более обширный экспериментальный материал***. В ряде работ [26—28] для никеля при постоянной кислотности раствора была показана применимость формулы Тафеля:

$$\eta = a + b \lg j, \quad (4)$$

причем $b \approx 0,1$.

Если предположить, что здесь оправдывается теория замедленного разряда, то повышение pH на единицу должно увеличивать, в согласии с уравнением (3), перенапряжение на 0,042 V. Однако, как это видно из рис. 1, опытные данные для никеля не дают количественного подтверждения правильности теории замедленного разряда. Они не согласуются также и с теорией замедленного удаления адсорбированных атомов водорода, которая позволяет ожидать лишь незначительного изменения перенапряжения с pH вследствие влияния потенциала на энергию адсорбционной связи Me—H, обладающей дипольным характером. Можно предположить, однако, что установленная зависимость перенапряжения от pH должна быть отнесена за счет явлений, не связанных непосредственно с электродным процессом, например, за счет снижения кислотности католита в результате предварительной поляризации. Вызванное этим смещение равновесного потенциала могло включаться при применявшейся методике эксперимента [26] в величину перенапряжения и приводить к ее кажущемуся увеличению.

Для платинового катода также ни в одной из работ не было найдено зависимости между перенапряжением и pH, отвечающей теории замедленного разряда****. Хотя и было показано [30—32], что разряд водородных ионов на платине совершается не мгновенно, однако скорость его оказалась значительно больше скорости всего электрохимического процесса. Кроме того, выяснилось, что изменение потенциала в исследованных пределах не влияет на скорость разряда; последнее может быть обусловлено, как отмечают сами авторы, увеличением степени заполнения поверхности адсорбированным водородом; отсюда, однако, напрашивается вывод о медленном протекании рекомбинации.

* Значение коэффициента b, совпадающее с опытом, может быть получено и по теории замедленной рекомбинации при учете гетерогенно-каталитического характера реакции молизации [21—23]. Согласие b с опытом, следовательно, не может служить критерием справедливости той или иной теории, хотя близость величин b к 0,06, наблюдаемая в некоторых случаях (например, на Pt), противоречит теории замедленного разряда.

** Изменение перенапряжения при переходе от одного растворителя к другому может быть в общем случае связано не только с изменением энергии сольватации водородных ионов, но и с иной растворимостью водорода и с различной способностью его к образованию пересыщенных растворов.

*** Здесь не рассматриваются опыты по электровыделению водорода на тонких пластинках палладия [2,25], результаты которых указывают, независимо от их истолкования, на значительную роль стадии десорбции атомов водорода.

**** Исключение составляет работа В. Л. Хейфеца и Н. Е. Поляковой [29]. Сообщаемые в ней данные относятся, вероятно, к отравленной платине. На это указывают чрезвычайно высокие значения перенапряжения, их резкий спад после кратковременного выключения тока и медленное возвращение к исходным величинам при повторном наложении поляризации.

Таким образом, опытные данные по перенапряжению водорода указывают на невозможность описания их на основе предположения о замедленности протекания какой-либо одной стадии, одинаковой для всех катодов. Исследованные металлы по катодному поведению при выделении водорода распадаются на две группы. К первой группе относятся платина, никель и некоторые другие металлы; решающую роль в кинетике электродного процесса играет здесь скорость десорбции водородных атомов. Вторую группу образуют ртуть, цинк и некоторые другие металлы, на которых наиболее медленно протекает разряд гидроксониевых ионов*.

Данные по электровосстановлению органических и неорганических веществ

Распределение металлов между двумя группами отчетливо обнаруживается при изучении реакций электровосстановления. Многочисленные опытные данные указывают на существование избирательного катодного восстановления органических соединений, которое проявляется в том, что ненасыщенные органические соединения гидрируются наиболее успешно на платиновых или никелевых катодах. В то же время соединения с полярными группами восстанавливаются обычно лишь на катодах из ртути, свинца и цинка**.

Эти факты не согласуются с теорией А. Н. Фрумкина, по которой различие в протекании реакций на указанных металлах заключается лишь в том, что для Pt, Pd и Ni разряд является основной, а для Hg, Zn и Pb — единственной стадией, определяющей кинетику выделения водорода. Эти факты находятся также в противоречии с утверждением Н. И. Кобозева об увеличении эффективности электровосстановления в ряду Pt — Hg, совпадающем с рядом перенапряжения.

Существование различий в протекании процессов электровосстановления на металлах I и II групп должно проявляться и в характере их зависимости от концентрации водородных ионов. При этом отсутствие влияния pH раствора на скорость реакции восстановления может наблюдаться в тех случаях, когда первичным актом является присоединение электрона или нейтральной частицы (атома или молекулы водорода). Напротив, изменение скорости реакции с pH может служить указанием на участие ионов водорода в процессе электровосстановления***. Опытные данные по электровосстановлению нитробензола [37] и ацетона [41] на ртути показывают, что скорость восстановления зависит от pH, увеличиваясь с концентрацией водородных ионов в соответствии с уравнением реакции первого порядка. Отсюда следует, что реакция электровосстановления протекает при участии ионов водорода, что возможно лишь в том случае, если их разряд совершается наиболее медленно. Наоборот, при электровосстановлении нитробензола на платине [37] скорость реакции практически не зависит от pH и определяется, таким образом, актом, в котором участвуют или электроны, или незаряженные частицы водорода. Поведение платинового катода при электровыделении водорода и некоторые дополнительные опытные факты заставляют считать более вероятным последнее предположение [37].

Интересным примером избирательного восстановления служит изученное А. К. Дмитриевым [42] поведение серы и ее соединений при действии на них водорода, полученного при растворении металлов. Им было обнаружено, что водород, выделяющийся при растворении Mg и Zn, вступает в реакцию с серой лишь в ничтожно малых количествах, тогда как значительная доля водорода, образующегося в процессе растворения Co и Ni, оказывается связанной в сероводород. Наблюдения А. К. Дмитриева привели его к заключению о химической неравноценности водорода, получающегося при растворении кобальта и никеля, с одной стороны, и магния и цинка,—с другой. Указанная неравноценность может быть связана с различной природой процесса электролитического выделения водорода на этих металлах. Поскольку сера не является проводником электричества, электровосстановление не может совершаться путем

---

* Представление о распределении металлов между двумя группами, приписываемое Н. И. Кобозевым в его недавней статье [8] А. Н. Фрумкину (без ссылки на какой-либо литературный источник), высказывалось и обсуждалось в ряде работ, в том числе и в статьях, вышедших из нашей лаборатории [22, 23, 34—37]. В последней работе Г. М. Флорианович и А. Н. Фрумкина [33] высказываются соображения о процессах электровосстановления, исходящие из деления металлов на две крайние группы; каких-либо ссылок в работе указанных авторов на упомянутые статьи также не приводится.

** Это явление было замечено еще С. А. Фокиным [38]. В одной из моих статей [35] приведено большое число данных, подтверждающих существование избирательного электровосстановления; дополнительные сведения по этому вопросу можно найти в монографической литературе по электрохимии органических соединений [39, 40].

*** С замечанием А. Н. Фрумкина, З. А. Иофа и В. С. Багоцкого [14]: «Независимость скорости реакции от pH раствора... показывает, что ни ионы, ни атомы водорода в этой стадии (имеется в виду стадия, определяющая скорость всей реакции электровосстановления.— *Л. А.*) процесса не участвуют» нельзя согласиться в отношении атомов водорода.

передвижения электронов и разряда ионов водорода, т. е. по механизму, предполагаемому А. Н. Фрумкиным; с этой точки зрения, сера при указанных условиях вообще не должна подвергаться восстановлению. То обстоятельство, что сера практически не восстанавливается при действии водорода, образующегося на поверхности магния и цинка, указывает на возможность приложения к этим металлам теории замедленного разряда. Напротив, та же теория не в состоянии объяснить заметное образование сероводорода в случае действия водорода, выделяющегося при растворении кобальта и никеля. Сера при обычных температурах не реагирует с молекулярным водородом и в то же время легко восстанавливается при действии его свободных атомов [43, 44]. По адсорбционной теории наибольшие относительные количества свободных атомов водорода испускаются с поверхности ртути, свинца, цинка и других катодов, обладающих высоким перенапряжением водорода. Поэтому именно при их использовании реакция восстановления серы должна протекать наиболее эффективно. Опыты А. К. Дмитриева опровергают эти заключения, следующие из адсорбционной теории и показывают, что максимальный выход сероводорода наблюдается как раз там (Co и Ni), где по Н. И. Кобозеву доля активного водорода должна быть наименьшей.

Результаты А. К. Дмитриева получают естественное истолкование, если исходить из представления о существовании двух групп металлов. Действительно, для первой группы металлов, куда относятся кобальт и никель, характерно замедленное протекание стадии рекомбинации, что должно приводить к накоплению адсорбированного атомарного водорода и к появлению колебательно-возбужденных молекул, способных восстановить элементарную серу. Для второй группы металлов, куда следует отнести также магний и цинк, скорость катодного процесса определяется актом разряда; все остальные стадии совершаются со значительно меньшими торможениями. Поэтому здесь нельзя ожидать накопления адсорбированных атомов водорода в количествах, заметно превышающих равновесное, т. е. нет и условий для восстановления элементарной серы.

Некоторые данные по поглощению электролитического водорода различными металлами

Гидрирующая способность водорода, образующегося при растворении различных металлов должна, согласно изложенному выше, находиться в тесной связи с поглощающей способностью металлов по отношению к электролитическому водороду. Если скорость его выделения лимитируется стадией рекомбинации, то Н-атомы, накапливающиеся в избытке на поверхности электрода, стремятся покинуть ее другими доступными для них путями — путем реакции с веществами, способными к восстановлению, путем перехода в глубь металла и т. д. Катоды, для которых кинетика процесса образования водорода определяется стадией рекомбинации, должны поэтому обнаруживать явно выраженную способность к его поглощению. Напротив, если перенапряжение обуславливается замедленным протеканием разряда, а рекомбинация совершается достаточно быстро, то атомы водорода легко покидают поверхность в виде молекул и нельзя ожидать заметного их накопления ни на поверхности, ни в толще металла.

Опыт показывает, что в процессе травления и при гальваническом нанесении покрытий водород способен включаться в металл в количествах, зависящих прежде всего от природы металла. Так, в электролитическом олове его содержание колеблется около 0,0005% по весу, в цинке 0,0005%, а в металлах группы железа достигает 0,005% и выше [45]. Очевидно, что и эти данные указывают на различное поведение металлов двух крайних групп.

Заключение

Вся совокупность рассмотренных экспериментальных данных не может быть истолкована с позиций какой-либо одной из теорий, обсуждаемых в дискуссии. Опытный материал приводит к заключению, что наиболее исследованные металлы образуют две группы, различающиеся по их поведению при многих электродных процессах.

Для металлов I группы (Pt, Ni и другие) характерно следующее: а) скорость выделения водорода лимитируется замедленным протеканием рекомбинации, б) поверхностная концентрация атомов водорода под током значительно выше равновесной, в) электролитический водород поглощается металлом в заметных количествах, г) восстановление органических и неорганических веществ протекает за счет адсорбированных атомов и колебательно-возбужденных молекул водорода, д) гидрированию подвергаются преимущественно неполярные вещества.

Возможность участия колебательно-возбужденных молекул в реакциях электровосстановления представляется энергетически вполне реальной. Так, например, при перенапряжении водорода около 0,25 V, легко достигаемом на никеле уже при умеренных плотностях тока, любой из способов расчета, использованных участниками дискуссии, показывает, что весь водород может покидать поверхность катода в виде колебательно-возбужденных молекул с избыточной энергией, равной 11,8 ккал/моль.

Поведение металлов I группы позволяет предполагать, что к ним применима рекомбинационная теория перенапряжения и что восстановление на таких катодах

протекает за счет адсорбированных атомов водорода. В теории Н. И. Кобозева, относящей электровосстановление за счет свободных атомов или колебательно-возбужденных молекул и связывающей его эффективность исключительно с величиной перенапряжения водорода, выпадает из рассмотрения другой участник электродной реакции — восстанавливаемое вещество, природа и поверхностная концентрация которого должны играть существенную роль. Повышение перенапряжения при определенных условиях, как это было мною отмечено несколько лет тому назад [23, 34, 35, 46, 47], может приводить не к увеличению, а к снижению эффективности электровосстановления и даже к полному прекращению реакции вследствие падения поверхностной концентрации восстанавливаемых частиц при удалении от нулевой точки электродного металла. Это положение получило достаточное подтверждение в ряде работ, выполненных за последние годы [48, 49].

Металлы II группы (ртуть, цинк и другие) характеризуются следующими особенностями: а) скорость выделения водорода лимитируется замедленным протеканием разряда гидроксониевых ионов, б) поверхностная концентрация атомов водорода под током не отличается заметно от равновесной, в) электролитический водород практически не поглощается металлом, г) восстановление неорганических и органических веществ совершается за счет электронов и ионов водорода, активированных в процессе разряда, д) электровосстановлению подвергаются преимущественно полярные органические соединения.

Возможность участия в реакциях электровосстановления ионов водорода, находящихся в двойном слое, является вполне реальной [23, 34, 35]. Действительно, энергия, отвечающая перенапряжению в 1 V (достигаемому на ртути при сравнительно небольших плотностях тока), составляет около 10% от полной энергии гидратации водородных ионов, что примерно соответствует обычному соотношению между энергией активации реакции и полной энергией разрыва связей участвующих в ней молекул.

Вытекающее из опыта распределение металлов между двумя крайними группами обуславливается самой природой электролитического процесса выделения водорода. При электролитическом выделении водорода совершается переход от сольватированных ионов водорода в растворе к молекулам водорода, входящим в состав газовой фазы. Необходимым промежуточным звеном этого процесса является образование атомов водорода, сорбированных поверхностью электронного металла. Природа и величина перенапряжения водорода должны поэтому определяться природой электродного металла, в первую очередь его адсорбционной способностью по отношению к атомарному водороду, т. е. величиной φ_{Me-H}, и природой и составом растворителя, в первую очередь энергией сольватации водородных ионов, т. е. величиной $W_{H^\cdot}$.

Если расположить металлы в порядке возрастания энергии связи Me — H, то они образуют примерно следующий ряд:

$$Hg, Pb, Cd, Zn, Mn, \ldots, Fe, Co, Ni, Pt.$$

В начале этого ряда располагаются металлы, слабо адсорбирующие водород, что обуславливает высокую энергию активации процесса разряда на них водородных ионов и малую скорость его протекания. В то же время удаление адсорбированных атомов водорода вследствие малой энергии связи Me — H и их достаточной поверхностной подвижности совершается без заметных торможений. Естественно, что для металлов этой группы наиболее вероятную причину перенапряжения следует видеть в замедленном протекании разряда. В конце ряда механизм замедленного разряда вследствие высокой энергии связи Me — H, облегчающей разряд и затрудняющей десорбцию атомов водорода, сменяется рекомбинационным механизмом.

Распределение металлов между двумя крайними группами зависит от природы растворителя. Так, при переходе от водных растворов к неводным, с меньшими диэлектрическими постоянными и с более низкими значениями энергии сольватации водородных ионов, область металлов, к которой применима теория замедленного разряда, должна суживаться. Напротив, число металлов, на которых выделение водорода совершается по рекомбинационному механизму, должно увеличиваться*.

Разделение наиболее широко используемых электрохимической промышленностью металлов на две группы позволяет использовать для каждой из них свои закономерности: для металлов I группы — вытекающие из теории замедленной рекомбинации, для металлов II группы — вытекающие из теории замедленного разряда. Таким образом, открываются определенные возможности для практического применения теории перенапряжения.

Основным методологическим недостатком дискуссии между А. Н. Фрумкиным и Н. И. Кобозевым является преувеличение роли одной из сторон единого электрохимического процесса и игнорирование возможности качественного изменения природы электрохимической реакции выделения водорода при количественном изменении энергии адсорбционной связи Me — H или энергии сольватации иона водорода — $W_{H^\cdot}$.

Дискуссия показывает, что для построения теории электронных процессов, более или менее правильно отражающей действительность, необходимо проведение значи-

* Изложенное относится к области практически используемых токов.

тельного числа опытных исследований, охватывающих достаточно широкую область электрохимических реакций и не ограниченных узким кругом металлов, используемых в качестве катодов:

Новочеркасский политехнический институт им. С. Орджоникидзе

Поступила 26.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, Н. И. Некрасов, Zs. Elektrochem., **36**, 529, 1930.
2. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, Журн. физ. химии, 6, 308, 1935.
3. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, Журн. физ. химии, 7, 645, 1936.
4. В. В. Монбланова, Н. И. Кобозев, П. С. Филлиппович, Журн. физ. химии, **13**, 326, 1939.
5. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, С. В. Кирилова, Журн. физ. химии, **20**, 653, 1946.
6. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, Журн. физ. химии, 22, 1511, 1948.
7. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **25**, 1111, 1951.
8. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 112, 1952.
9. А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem. (A), **160**, 116, 1932; **164**, 121, 1933.
10. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **10**, 568, 1937.
11. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, ДАН, **53**, 443, 1946.
12. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **21**, 241, 1947.
13. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **24**, 244, 1950.
14. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, **25**, 1117. 1951.
15. С. Д. Левина, В. А. Заринский, Журн. физ. химии, **10**, 586, 1937.
16. В. А. Заринский, Перенапряжение водорода на ртутном катоде и ζ-потенциал, Москва, ГОНТИ, 1938.
17. Н. И. Мейман, Журн. физ. химии, **22**, 1454, 1948.
18. В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, **22**, 1466, 1948.
19. С. Д. Левина, З. И. Зильберфарб, Acta phys. chim. URSS, **2**, 275, 1936.
20. И. С. Новосельский, Журн. физ. химии, **11**, 369, 1938.
21. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 15, 296, 1941.
22. Л. И. Антропов, Труды Ереванского политехн. ин-та, **2**, 71, 1946.
23. Л. И. Антропов, Труды II Всесоюзной конференции по электрохимии, Киев, 1949, стр. 138.
24. Л. В. Ванюкова, Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, **14**, 1620, 1940.
25. А. Н. Фрумкин, Н. А. Аладжалова, Журн. физ. химии, 18, 493, 1944.
26. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **13**, 916, 1939.
27. А. Легран, С. Д. Левина, Журн. физ. химии, **14**, 211, 1940.
28. П. Д. Луковцев С. Д. Левина, Журн. физ. химии, **21**, 599, 1947.
29. В. Л. Хейфец, Н. Е. Полякова, Журн. прикл. химии, **23**, 801, 1949.
30. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, **14**, 886, 1940.
31. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **14**, 907, 1940.
32. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **14**, 916, 1940.
33. Г. М. Флорианович, А. Н. Фрумкин, ДАН, **74**, 997, 1951.
34. Л. И. Антропов, Диссертация, Ереванский политехн. ин-т, 1945.
35. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, **24**, 1428, 1950.
36. Л. И. Антропов, Н. Т. Ваграмян Журн. физ. химии, 25, 409, 1951.
37. Н. Т. Ваграмян, Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 25, 419, 1951.
38. С. А. Фокин, ЖРФ-ХО, **38**, 419, 1906; **38**, 855, 1906.
39. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, ОНТИ, Ленинград, 1937.
40. Ш. Свэн, Электрохимические методы получения органических соединений, ГИИЛ, Москва, 1951.
41. А. С. Оганесян, Диссертация, Ереванский политехн. ин-т, 1950.
42. А. К. Дмитриев, Журн. общей химии, **18**, 1267, 1948.
43. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 1948, стр. 116, 293.
44. А. Б. Шехтер, Химические реакции в газовом разряде, ОНТИ, 1935, стр. 54.
45. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев. Основы гальваностегии, Металлургиздат, 1946.
46. Л. И. Антропов, Труды Ереванского политехн. ин-та, **2**, 97, 1946.
47. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, **25**, 1944, 1951.
48. Т. А. Крюкова, ДАН, **65**, 517, 1949.
49. А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, **80**, 907, 1951.

О ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ГАЙТЛЕРА И ЛОНДОНА КАК ОСНОВЕ РЕЗОНАНСНО-МЕЗОМЕРНОЙ ТЕОРИИ И О ПОРОЧНОСТИ ЭТОЙ ОСНОВЫ

М. И. Батуев

1. В ходе дискуссии по теории химического строения выявилась точка зрения, согласно которой резонансно-мезомерная теория никак не вытекает из квантовой механики. Сторонники этой точки зрения подчеркивают якобы глубокую ошибочность утверждения, что резонансно-мезомерная теория является следствием квантовой механики, так как это утверждение может привести к заключению о наличии зерна истины в резонансно-мезомерной теории. Согласно указанной точке зрения резонансно-мезомерная теория представляет собой всего лишь неверную, поверхностную интерпретацию одного из квантово-механических методов расчета молекул — метода электронных пар, сам же по себе этот метод никакого отношения к ней не имеет; резонансно-мезомерная теория — лишь спекуляция на квантовой механике и т. д.

Нам эта точка зрения кажется неправильной. Резонансно-мезомерная теория является попыткой грубого качественного переноса теории химической связи Гайтлера и Лондона, развитой ими на примере простой молекулы водорода, на более сложные молекулы. Именно сама теория химической связи Гайтлера и Лондона является не чем иным, как основоположницей резонансно-мезомерной теории. Все основные идеи резонансно-мезомерной теории заложены в теории Гайтлера и Лондона. Порочна в своих основах эта последняя теория, а в резонансно-мезомерной теории эта порочность получила лишь дальнейшее развитие и приобрела наиболее грубые и вульгарные формы. Вскрыть порочность основ резонансно-мезомерной теории — это значит вскрыть прежде всего порочность основ теории химической связи Гайтлера и Лондона, что мы и попытаемся сделать в настоящей статье*.

2. Выясним сначала, как авторы резонансно-мезомерной теории и наиболее видные ее пропагандисты смотрят на связь этой теории с теорией химической связи Гайтлера и Лондона, как на нее смотрят сами Гайтлер и Лондон и представители физики.

Паулинг, приступая к изложению существа резонансной теории, пишет [2]: «До 1927 г. не было удовлетворительной теории, объясняющей природу ковалентной связи. Начало развития теории ковалентной связи, излагаемой в следующем разделе (о резонансной теории.— *М. Б.*), было положено только в 1927 г. работой Гайтлера и Лондона о молекуле водорода». И вместе с тем он напоминает [3]: «Концепция резонанса была введена в квантовую механику Гейзенбергом в связи с исследованием квантовых состояний атома гелия»** и ссылается на его работу 1926 г. [4].

Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина пишут в своей монографии о теории Гайтлера и Лондона как об основоположнице теории резонанса Паулинга и указывают, что последний развил далее идею суперпозиции, или резонанса состояний (структур) теории Гайтлера и Лондона. «Работа этих авторов,— пишут они [5], имея в виду Гайтлера и Лондона,— имеет принципиальное значение для понимания химической связи... Напомним рассмотренный выше пример молекулы H_2. По Гайтлеру и Лондону в ней возможны два состояния: одно — когда первый электрон находится у ядра *a*, а второй — у ядра *b*; другое — с первым электроном у *b* и вторым у *a*.... Оба состояния накладываются друг на друга и сосуществуют в одной молекуле... Точно так же в молекуле бензола — ни одну из двух валентных схем нельзя предпочесть другой (структуры Кекуле.— *М. Б*). В действительности электрон первого атома может с равной вероятностью обмениваться как с электроном второго, так и шестого. Следовательно, обе структуры сосуществуют в каждой молекуле... Идея суперпозиции или резонанса валентных структур была развита Слэтером и Паулингом».

М. И. Кабачник пишет [6]: «Теория резонанса развилась из квантово-механической теории химической связи Гайтлера и Лондона».

Мы не будем далее останавливаться на свидетельствах активных сторонников и пропагандистов резонанасно-мезомерной теории, обратимся к свидетельству самих Гайтлера и Лондона.

---

* Вопрос этот был нами вкратце затронут в одной из предыдущих статей [1].

** К 1927 г., т. е. к моменту появления теории Гайтлера и Лондона, теории квантово-механического резонанса Гайзенберга, в химии уже были выдвинуты Ингольдом, Арндтом и др. в качественном виде, не облеченные еще в форму развитой теории, мезомерные представления, влившиеся затем в единую резонансно-мезомерную теорию. Однако на этой стороне дела мы останавливаться в настоящей статье не будем.

Гайтлер, излагая свою с Лондоном теорию молекулы водорода, пишет [7]: «Причина образования молекулы лежит в квантово-механическом эффекте обмена, причем главную часть энергии связи представляет обменная энергия», которая получила в работах Паулинга и др., как известно [8], название резонансной, а эффект электронного обмена в молекуле водорода в этих работах рассматривался ими как наиболее простой случай резонанса структур, суперпозиции состояний и т. д. Термином резонанс пользуется и сам Гайтлер, он пишет, экстраполируя введенный им с Лондоном эффект электронного обмена в молекуле водорода на более сложные молекулы [9]: «Существуют такие молекулы, в которых связи не локализованы даже приблизительно. Это будет, например, случай двух эквивалентных структур, которые a priori имеют равные энергии. Наиболее замечательный пример представляет бензольное кольцо с двумя возможными структурами:

или .

Ясно, что волновая функция будет содержать обе структуры в равных пропорциях. Обе структуры находятся как бы в резонансе... Такие молекулы особенно стабильны, так как энергия связи увеличивается из-за резонанса». Даже стиль чистейший паулинговский!

Ни Паулинг, ни кто-либо другой, а сами Гайтлер и Лондон с полным знанием своего собственного дела, в первой же своей статье в 1927 г., в которой они развили теорию химической связи на примере молекулы водорода, указывают на связь этой их теории с понятием квантово-механического резонанса, за год до того (в 1926 г.), введенного Гейзенбергом. Они пишут в этой первой своей статье [10]: «Однако более существенным и решающим для понимания возможного между двумя нейтральными атомами способа связи является характерное квантово-механическое явление биения (Schwebungsphänomen; имеется в виду эффект обмена.— *М. Б.*), которое близко родственно найденному Гейзенбергом резонансному биению (Resonanzschwebungen)». Или: «Все явление (явление обмена.— *М. Б.*) близко родственно с явлением квантово-механического резонанса (quantenmechanischen Resonanzphänomen), с которым имеет дело Гейзенберг» [11].

Таким образом, сами Гайтлер и Лондон указывают на непосредственную связь своей теории как с теорией квантово-механического резонанса Гейзенберга, так и с качественно перенесенной их теорией на случай более сложных молекул — с теорией резонанса.

Обратимся теперь к свидетельствам некоторых физиков.

Д. И. Блохинцев в своей монографии «Основы квантовой механики» пишет, имея в виду теорию молекулы водорода Гайтлера и Лондона [12]: «Успешное решение проблемы молекулы H_2 средствами квантовой механики послужило исходным пунктом для квантовой теории гомеополярной валентности. Не имея здесь возможности входить в подробное освещение этого вопроса, ограничимся немногими замечаниями». Здесь Д. И. Блохинцев делает ссылку: «Подробное изложение этого вопроса читатель найдет в книгах: Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, «Химическая связь и строение молекул», Гостехиздат, 1946; М. Борн, «Химическая связь и квантовая механика», ДНТВУ, 1932 г.»

Но как мы видели, Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина в своей монографии считают теорию Гайтлера и Лондона родоначальницей резонансно-мезомерной теории. Что касается Борна, то хотя его монография в оригинале вышла в 1931 г., но он целиком сомкнул в ней теорию Гайтлера и Лондона с уже развитой тогда в ряде статей Паулингом, Слэтером теорией резонанса, принимая ее как дальнейший шаг в разработке теории Гайтлера и Лондона. В соответствии с концепцией Паулинга, Борн говорит о наложении валентных состояний в одной молекуле [13]: «Фактически «чисто валентному состоянию», символически описываемому химической структурной формулой, не соответствует состояние определенной энергии. В смысле квантовой механики такое состояние характеризуется не собственным значением энергии, а другими величинами. Энергетические состояния являются, вообще говоря, наложением чисто валентных состояний».

Таким образом, через указанные монографии Д. И. Блохинцев смыкает теорию Гайтлера и Лондона с резонанасно-мезомерной теорией.

Остановимся еще на очень ясном по интересующему нас вопросу высказывании В. Н. Кондратьева. Он пишет в своей монографии, имея в виду теорию Гайтлера и Лондона [14]:

«Согласно волновой теории молекулы, необходимо считаться с так называемым резонансом различных состояний молекулы, или резонансом структур. По существу с такого рода резонансом мы имели уже дело в случае молекулы водорода, где резонирующими состояниями являлись два следующих состояния: 1) состояние, когда первый электрон связан с атомом a и второй — с атомом b, и 2) состояние, когда первый электрон связан с атомом b и другой — с атомом a. В соответствии с этим для описания нормального состояния молекулы H_2 была выбрана функция:

$$\psi = \psi_a(1)\,\psi_b(2) + \psi_a(2)\,\psi_b(1),$$

представляющая собой сумму функций, отвечающих каждая одному из двух резонирующих состояний. Как мы видели выше, только при допущении сосуществования (резонанса) этих двух состояний химическое взаимодействие атомов в молекуле водорода получает правильное истолкование. Такого рода резонанс имеет место и между отдельными состояниями молекулы, причем, строго говоря, все возможные состояния молекулы между собою резонируют. Практически, однако, наиболее существенным является резонанс энергетически близких состояний»... «Роль резонанса особенно велика в случае сложных органических молекул, где, именно в силу сложности молекулы, случаи энергетически близких состояний особенно часты. Рассмотрим, например, молекулу бензола...Совершенно очевидно, что в этом случае обе структуры (структуры Кекуле.— *М. Б.*) совершенно эквивалентны одна другой. Поэтому здесь можно говорить с прямой определенностью о резонансе структур, из чего, в частности, следует эквивалентность всех шести связей между атомами углерода в бензольном кольце».

Мы могли бы значительно увеличить число свидетельств для доказательства того, что теория химической связи Гайтлера и Лондона является основоположницей резонанасно-мезомерной теории, однако для этого мы полагаем вполне достаточно и приведенных выше высказываний. Но отсюда вытекает, что резонанасно-мезомерная теория химической связи является по существу теорией Гайтлера, Лондона, Паулинга. Ингольда.

Нет надобности доказывать, что теория химической связи Гайтлера и Лондона является общепризнанной в физике, как квантово-механическое решение проблемы гомеополярной связи. Но это и значит, что в создании, развитии и пропаганде резонанасно-мезомерной теории приняла участие не только химия, но и физика.

«Заслуга» Паулинга, Уэланда, Ингольда и др. заключается в доведении до химиков в качественном виде идеи резонанасно-мезомерной теории и в вооружении их новыми понятиями — в расчете (по словам Паулинга) на интуицию химиков. Ремик следующим образом характеризует «заслуги» Паулинга перед химией [15]: «Квантово-механические принципы, связанные с концепцией резонанса, нашли себе вскоре приложение и к химическим проблемам благодаря трудам ряда ученых, среди которых первое место принадлежит Линусу Паулингу. К сожалению, лишь немногие химики имеют достаточную подготовку по физике и математике, чтобы свободно пользоваться методами квантовой механики. Поэтому химики должны быть благодарны Паулингу за его книгу «Природа химической связи», в которой он без детальной математической обработки излагает результаты, полученные в этой области квантовой механикой».

Сам Паулинг ставит своей задачей «натаскать» химиков, используя их интуицию, в резонанасно-мезомерной теории. Он пишет [16]: «Я полагаю, что химик может получить правильное и полезное интуитивное понимание концепции резонанса, изучая приложения ее к различным проблемам, о которых речь идет в этой книге». «При известной практике,— пишет Паулинг [17].— развивается интуиция, позволяющая пользоваться новыми представлениями также свободно, как и старыми понятиями валентной связи, тетраэдрического атома углерода и т. д., лежащими в основе классической структурной химии».

Многие химики поддались искушению получить интуитивное «понимание». Началась тренировка химиков по развитию интуиции в направлении изгнания из сознания идей структурной химии и одновременно — тренировка по внедрению фразеологии «резонанса», утверждавшей, что нет молекулы, обладающей в определенных условиях единой структурой, а есть какое-то число структур, как-то непонятным образом одновременно существующих в одной и той же молекуле. Паулинг так и определял задачи новой теории [17]: «Основное значение квантовой механики для химии заключается во внедрении новых идей, как, например, представления о резонансе молекул между несколькими электронными структурами».

Некоторые круги химиков начали привыкать, по предсказанию Паулинга, к принципиально непонятному сосуществованию в одной молекуле в одно и то же время многих структур. Начался резонансно-мезомерный разгул бредового «творчества», когда одержимый экстазом интуитивного, по Паулингу, постижения резонанасных структур (а число их может достигать не одной сотни), «выкликал» эти структуры, объявляя их «предсуществующими», «сосуществующими», «федеративно сосуществующими» в единой молекуле и т. д., и т. д., для большей ясности и понятности ставя эти слова в кавычки; оказывалось, что единая реальная молекула состоит из того или иного числа участвующих лишь в е е о п и с а н и и чисто умозрительных структур и т. п.

Пропагандой всей этой мистики и схоластики резонансно-мезомерной «теории» около 15 лет занимаются и некоторые космополитически настроенные советские ученые, наивно доверившиеся Паулингу и Ингольду.

При этом интуитивном, по Паулингу, бредовом творчестве забывался уже самый вопрос о квантово-механических основах резонанасно-мезомерной теории; даже начали, запутывая дело, отрицать, как мы видели, квантово-механическое происхождение резонанасно-мезомерной теории.

Из сказанного очевидно, что выяснение порочности теоретических основ резонансно-мезомерной теории действительно означает прежде всего выяснение порочности квантово-механических основ теории химической связи Гайтлера и Лондона, являю-

щейся, как мы видели, основоположницей резонансно-мезомерной теории, ее образцом, созданным на примере наиболее простой молекулы.

3. В теории химической связи Гайтлера и Лондона центральным и решающим моментом является, как мы видели выше из приведенных их собственных слов*, введение понятия обмена электронов. Следствием предположения этого эффекта оказывается, как известно, появление в выражении для энергии связи молекулы водорода члена, который характеризует так называемую обменную энергию, на долю которой, по расчетам, приходится большая часть всей энергии связи молекулы водорода. Гайтлер пишет о результатах своей с Лондоном теории химической связи в молекуле водорода [18]: «Причина образования молекулы лежит в квантово-механическом эффекте обмена, причем главную часть энергии связи представляет обменная энергия «A».

Что же представляет собой этот электронный обмен? Является ли он физическим процессом перескоков электронов между ядрами a и b, протекающим во времени?

Ответ на этот вопрос в рассматриваемой теории дается категорически отрицательный: электронный обмен не является физическим процессом, протекающим во времени. Рассматриваемая теория утверждает, что центральное ее понятие — обмен электронов — всецело вытекает лишь из фундаментального принципа квантовой механики — **принципа тождественности или неразличимости частиц одного сорта**, а исчерпывающее истолкование это понятие в теории получает при привлечении еще другого фундаментального принципа квантовой механики — **принципа суперпозиции состояний**. Первый принцип является как бы своего рода поставщиком состояний, второй — суперпонирует, налагает их, приводит в резонанс, в сосуществование**.

Из сказанного видно, что для уяснения существа эффекта обмена необходимо уяснить смысл этих двух фундаментальных квантово-механических принципов — 1) принципа неразличимости частиц одного сорта и 2) принципа суперпозиции.

Остановимся сначала на смысле первого принципа и его роли в рассматриваемой теории химической связи.

4. Что явление обмена электронов в рассматриваемой теории химической связи связано с принципом неразличимости — это положение является общепризнанным. Так, Д. И. Блохинцев пишет [22]: «Главную роль в образовании молекулы H_2 играют обменные силы, существование которых является особенностью самой квантовой механики... Как мы видели, для построения правильной теории молекулы H_2 необходим учет принципа Паули, т. е. принципа неразличимости частиц».

Сами родоначальники рассматриваемой теории химической связи — Гайтлер и Лондон — подчеркивают, что введенный ими эффект обмена электронов ни в коей мере не означает реального физического процесса, происходящего в индивидуальной молекуле водорода, а вытекает из принципа неразличимости. Так, Гайтлер пишет [23]: «Можно было бы подумать, что электроны действительно меняются местами с частотой A/h, так как A (обменная энергия.— *М. Б.*) вызвано возможностью обмена электронов. Но это неверно. **Главное в явлении обмена заключается в том, что электроны не отличимы друг от друга и потому обмен электронов принципиально нельзя наблюдать**» (разрядка моя.— *М. Б.*).

Сначала говорится об обмене электронов, дается его схема, расчеты, а потом утверждается, что во всем этом нет даже и намека на какой-либо физический реальный акт обмена, его нельзя даже мыслить и предполагать. Эту своего рода мистическую непонятность Гайтлер утверждает, он пишет [23]: «Природа эффекта обмена целиком квантово-механическая, и лучше принимать ее как один из фундаментальных фактов, лежащих в основе квантовой механики», т. е. без всяких рассуждений. Забегая вперед, отметим, что эта якобы принципиальная непонятность обменного эффекта находится

---

* См. выше ссылки [10] и [11].

** Изложив подробно теорию Гайтлера и Лондона, Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина пишут про молекулу водорода [19]: «Таким образом, причиной взаимодействия нейтральных атомов является неразличимость электронов, их обмен и резонанс состояний» (суперпозиция).

Воспроизводит эти положения и другой пропагандист резонанасно-мезомерной теории М. И. Кабачник в статье, в которой он подробно раскрывает тождество теории резонанса Паулинга и теории мезомерии Ингольда и, суля им несомненное блестящее будущее, говорит об этом тождестве двух теорий [20]: «Представление об обменном механизме химической связи, осуществленной при помощи пары электронов с антипараллельными спинами, и представление о неразличимости и делокализации электронов имеют более общий характер и вряд ли будут отброшены со временем. Однако именно в этих представлениях и заключается общее основание обеих теорий». Обе эти теории, единые в своем существе, привлекают, по М. И. Кабачнику, для раскрытия сущности обменного механизма химической связи «суперпозицию, т. е. резонанс состояний» [21]. Он пишет [21]: «Отдельные резонансные состояния являются абстракциями в том смысле, что как таковые — вне суперпозиции с другими — они не существуют; реальные же молекулы являются «гибридами» этих резонансных форм. В этом отличие резонанса от таутомерии, где существуют отдельные молекулы с различными структурами».

в полной гармонии с «туманом принципиальной непонятности», который обычно напускается в работах идеалистической копенгагенской школы, и она всецело вытекает из несостоятельности развиваемой теории, а не является, конечно, свойством исследуемого объекта, как такового.

Как же формулируется в квантовой механике принцип неразличимости частиц одного сорта?

«Согласно этому принципу,— пишет Д. И. Блохинцев [24],— обмен любой пары одинаковых частиц... не ведет к физически новому состоянию».

Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц пишут [25]: «В квантовой механике принципиально не существует никакой возможности следить в отдельности за каждой из одинаковых частиц и тем самым различать их. Можно сказать, что в квантовой механике одинаковые частицы полностью теряют свою «индивидуальность». Одинаковость частиц по их физическим свойствам имеет здесь весьма глубокий характер — она приводит к полной неразличимости частиц. Этот, как говорят, принцип неразличимости одинаковых частиц играет основную роль при квантово-механическом исследовании систем, состоящих из одинаковых частиц».

Очевидно, приведенных определений принципа неразличимости самих по себе еще недостаточно. Надо глубже выяснить, где корни этого принципа в квантовой механике, чтобы разобраться, в чем сущность обмена электронов в теории Гайтлера и Лондона и каково происхождение отмеченного выше «тумана принципиальной непонятности» этой теории.

Корни принципа неразличимости частиц в квантовой механике специфичны, они уходят в принцип неопределенности. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц пишут по этому поводу [26]: «В классической механике одинаковые частицы (скажем, электроны), несмотря на тождественность их физических свойств, не теряют все же своей «индивидуальности»... В квантовой же механике положение совершенно меняется, как это следует непосредственно из принципа неопределенности. Уже неоднократно указывалось, что в силу принципа неопределенности понятие о траектории электрона полностью теряет смысл. Если положение электрона точно известно в настоящий момент времени, то уже в бесконечно близкий момент времени его координаты вообще не имеют никакого определенного значения. Поэтому, локализовав электроны и перенумеровав их в некоторый момент времени, мы этим ничего не добьемся для целей их идентифицирования в дальнейшие моменты времени; локализовав один из электронов в другой момент времени в некоторой точке пространства, мы не сможем указать, какой именно из электронов попал в эту точку» (подчеркнуто мною.— *М. Б.*).

Д. И. Блохинцев развивает аналогичные мысли в пояснение принципа неразличимости частиц, приводя соответствующие графики [27].

Непосредственная связь принципа неразличимости частиц с соотношением неопределенности указывает на необходимость для уразумения существа интересующего нас принципа неразличимости, хотя бы вкратце остановиться на природе фундаментального положения современной квантовой механики — соотношения неопределенности.

5. К. В. Никольский — первый советский физик, который еще в 1940 г. обратил внимание в своих работах на статистическую природу принципа неопределенности и весьма отчетливо показал, что при помощи этого принципа в квантовой механике формируется само понятие квантово-механического статистического ансамбля, с которым (а не с индивидуальной частицей) квантовая механика только и имеет дело. Вскрывая статистическую природу принципа неопределенности

$$\Delta p \cdot \Delta q \geqslant h / 2,$$

К. В. Никольский пишет [28]: «Условие $\Delta p \to 0$ (или $\Delta q \to 0$), т. е. условие создания ансамбля из частиц с заданным импульсом, означает, вместе с тем, что $\Delta q \to \infty$ (или $\Delta p \to \infty$), т. е. означает привлечение в ансамбль частиц с любой координатой или любым импульсом (подчеркнуто мною.— *М. Б.*). Таким образом, указанное соотношение играет роль начальных условий при образовании квантово-статистического ансамбля. Иначе говоря, вся задача с самого начала ставится этими начальными условиями. Речь идет в них, если можно так выразиться, о «препарировании» статистического коллектива. Различие между классической и квантовой теорией заключается в этом, и только в этом различии физических условий образования статистических коллективов, объективных условий их реализации. Индивидуальные процессы современная теория видит лишь сквозь призму статистического метода и исследует их до сих пор на статистических коллективах».

Д. И. Блохинцев также подчеркивает несомненно статистическую природу принципа неопределенности. Он пишет [29]: «Соотношение неопределенности, как вытекает из самого его вывода, относится к ансамблю частиц, но не к одной частице»*.

---

* Аналогичное понимание соотношения неопределенности высказывает и Л. И. Мандельштам. Он пишет [30]: «Величины квантовой механики относятся не к индивидуальным случаям, а к сово

В классической механике индивидуальность частицы сохраняется тем, что задаются в принципе с какой угодно предельной точностью начальные значения ее координаты q и импульса p, даже если эта частица входит в статистическую их совокупность, благодаря чему в соответствии с законами движения классической механики может быть прослежена в дальнейшем вся индивидуальная траектория этой частицы. В квантовой же механике, как это следует из сказанного выше, мы такой полной и однозначной детерминированности индивидуальной частицы принципиально иметь не можем и не потому, что отсутствием такой детерминированности характеризуется бытие частицы как таковой, а всего лишь из-за исходных предпосылок квантово-механического метода: квантовая механика имеет дело не с индивидуальными частицами, а с квантово-механическими статистическими совокупностями, начальные условия которой задаются именно так, что индивидуальная частица как таковая в этой совокупности остается точно нефиксированной, ее путь — непрослеживаемым.

Таким образом, квантовая теория по самым исходным своим положениям — статистическая наука, имеющая дело только со специфическими статистическими совокупностями, которые «селекционируются» из объективной действительности на основе соотношения неопределенности. Поэтому в квантовой механике и не имеет смысла и просто нет возможности говорить об индивидуальных траекториях индивидуальной частицы, а не потому, что электрон и другие частицы не детерминированы в пространстве и времени и т. п. У квантовой механики в современном ее виде просто нет средств по характеру ее метода отразить эту детерминированность, а не эта последняя отсутствует у микрочастицы. Квантовая механика фиксирует частицу при помощи таких ее признаков и притом с первого же момента, как члена такой статистической совокупности (отобранной объективным по своему содержанию принципом неопределенности), что ее следы в этой статистической совокупности для метода квантовой механики теряются, но это не значит, что теряется детерминированность частицы и ее совершенно индивидуальный путь как таковой. Все это лишь указывает на то, что требуется более углубленное представление о волновых и корпускулярных свойствах материи *, чтобы на основании соответствующих новых признаков и характеристик дать полную детерминированность частицы как в ее начальных условиях, так по ним и по соответствующим законам движения — в любой последующий момент времени.

Статистичность квантовой механики — это характеристика ее метода, а не свойство бытия частиц как таковых. Для познания индивидуальной микрочастицы как таковой, во всех ее взаимосвязях в пространстве и времени, требуется принципиально иной, не статистический метод с его принципом отбора — соотношением неопределенности.

Обсуждая эти вопросы, К. В. Никольский писал по этому поводу [33]: «В квантовой... механике, в ее современном состоянии, отдельная от статистики теория индивидуального процесса не дана и не лежит в основе ее метода. Квантовая

купностям. Соотношение неопределенностей Гайзенберга показывает, что квантово-механический формализм не противоречив только в том случае, если совокупности обладают — некоторым свойством, а именно тем, что между стандартом импульса и стандартом координаты существует неравенство

$$\Delta p \Delta q \geqslant h / 2.$$

Иными словами, в теории отрицается содержательный смысл каких бы то ни было высказываний относительно таких совокупностей, в котором одновременно координаты и импульс имеют определенное значение.

Классическая теоретическая механика в противоположность этому имеет дело преимущественно с индивидуальными явлениями, или, что в конце концов то же самое, с совокупностями, в которых обе величины — и q, и p — имеют одновременно вполне определенные значения...

Утверждение возможности беспредельного уточнения начальных условий и q, и p и соответственно беспредельного уточнения предсказания будущих значений этих величин при помощи соответствующего математического аппарата — характерная и существенная черта классической механики...

Формализм классической механики приурочен именно к этому предельному случаю и позволяет предсказать будущие значения координат и импульсов с той же точностью, какою обладают начальные значения, т. е., в пределе — с абсолютной точностью...

Соотношение Гайзенберга, как мы только что видели, показывает, что квантовая теория отрицает принципиальную возможность такого уточнения начальных условий, так как, согласно этому соотношению, произведения стандартов q и p не могут быть меньше конечной величины $h/2$. Тем самым отрицается, конечно, и точное предсказание дальнейших значений» (подчекнуто мною.— *М. Б.*). См. к этому также о понятиях координаты, импульса и пр. в [31], [32].

* На всех этих вопросах мы в настоящей статье подробнее останавливаться не будем, так как это не требуется для решения основной задачи статьи.

механика непосредственно изучает свойства статистических процессов, не выделяя, что относится к статистике и что относится к индивидуальному процессу. Последний рассматривается ею только сквозь призму статистического метода. Этот совершенно своеобразный характер квантовой теории иногда дает повод противопоставлять ее вообще всякой классической физической теории. Совершенно естественно поставить вопрос — как получить теорию течения индивидуального микроскопического процесса, минуя статистическую методику, т. е. рассматривая его так, как рассматриваются физические процессы в классической механике или в классической теории поля. Этот чрезвычайно важный вопрос, однако, до сих пор не рассмотрен и даже не поставлен должным образом»...

6. В свете изложенного выше становится понятным смысл принципа неразличимости квантовой механики. Этот принцип, действительно, не отражает свойств реальных микрочастиц, как таковых. Неразличимость частиц в квантовой механике возникает исключительно из ограниченности ее метода, именно потому, что статистические совокупности, с которыми она имеет дело и которые она из объективной реальности «селекционировала» на основе соотношения неопределенности, принципиально исключают точное определение начальных условий частицы, а тем самым принципиально отрицается, следовательно, и точное предсказание дальнейших значений координат и импульса частиц. Существо квантово-механического статистического метода, а не реальные свойства существующих и детерминированных в этом их существовании частиц, исключает возможность прослеживать индивидуальную траекторию микрочастицы уже с самого начального момента и обуславливает затерянность именно для этого метода индивидуальной траектории частицы среди траекторий других частиц исследуемого квантово-механического статистического ансамбля.

Естественно, напрашивается вопрос: если метод современной квантовой механики принципиально исключает познание микрочастицы в ее индивидуальном существовании, то его не следует и применять в этом направлении, так как такое применение, естественно, явилось бы в корне порочным, было бы насилием над методом, его извращением и могло бы привести только к порочным результатам. Конечно, вероятностные закономерности, положения, которые квантовая механика устанавливает только для статистических совокупностей, относятся только к качественно своеобразному кругу явлений — статистических, эти закономерности просто не имеют никакого смысла (именно в силу статистической их природы) в отношении отдельной микрочастицы, как, например, понятие температуры не имеет никакого смысла в отношении отдельного атома. И если эти не имеющие в отношении индивидуальной системы никакого смысла статистические закономерности и положения тем не менее начать стремиться как-то вместить в индивидуальную систему, последняя, естественно, будет представлена в извращенном, ложном виде. Примером такого извращения и является теория Гайтлера и Лондона.

Проблема строения молекулы водорода является проблемой строения ее как индивидуальной частицы точно так же, как вообще идея химического строения ломоносовско-бутлеровской теории является идеей строения молекулы как индивидуума. Так вопрос был поставлен всем ходом исторического развития химии и оправдан почти вековым развитием мировой практики органического синтеза, подтвержден разнообразными экспериментальными физическими данными.

Если говорить о смене в молекуле H_2 состояний I и II, то при подходе к этой молекуле как к индивидуальной частице эта смена состояний непременно представляет уже определенный индивидуальный физический процесс, который и требует своего экспериментального и теоретического исследования. Все четыре частицы этой индивидуальной системы единого динамического целого не представляют подобие статистической смеси частиц газа, заключенного в некоторый сосуд. Они вполне индивидуальны, находятся в определенных друг от друга пространственно-временных физических соотношениях. Потенциал ионизации атома водорода принадлежит к числу высоких в ряду первых потенциалов элементов (он равен 312 ккал). Уже по одному этому никак нельзя представить смену состояний I и II в молекуле водорода (если бы ее удалось экспериментально обнаружить) в виде какой-то простой статистической смены, а необходимо было бы экспериментально и теоретически ее исследовать как индивидуальный физический процесс.

Если же подойти к молекуле водорода, как к квантовому статистическому ансамблю в свете охарактеризованного выше принципа неразличимости тождественных частиц, то о каком же строении индивидуальной микросистемы можно говорить, если она заранее принимается за статистическую совокупность элементарных частиц, хотя бы и под названием квантово-механической?

В молекуле бензола имеются три сорта тождественных частиц: электроны, ядра водородных атомов и углеродных. Исходя из статистического принципа неразличимости частиц одного сорта, мы должны допустить «обмен состояний» не только в отношении электронов, но и в отношении ядер водородных и углеродных атомов («внутри» каждого из трех сортов частиц в отдельности), причем, помня совершенно недвусмыс-

ленное объяснение Гайтлера,— ни о каком физическом процессе при этом не помышлять, в том числе и о частоте этого обмена — A/h (A — обменная энергия) и т. д. Смены состояний необходимо представлять себе лишь как вероятности мыслимых, возможных статистических состояний. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина пишут про бензол [34]: «В молекуле бензола ни одну из двух валентных схем (Кекуле.— *М. Б.*) нельзя предпочесть другой. В действительности электрон первого атома может с равной вероятностью обмениваться как с электроном второго, так и шестого. Следовательно, обе структуры сосуществуют в каждой молекуле». Но при последовательно проведенной в отношении молекулы бензола квантово-статистической точке зрения, на основе принципа неразличимости, необходимо говорить в то же время и об обмене первого углеродного атома с шестым и т. д., а также и водородных атомов соответственно, т. е. о всех статистических состояниях, предписываемых принципом неразличимости частиц — поставщиком состояний, учитывая волновую природу не только электрона, но и атома *. Молекула бензола должна в соответствии с этим превратиться в сплошной набор статистических состояний, определяемых вероятностями обменов между частицами одного сорта, в своего рода статистический квантово-механический ансамбль частиц, точно в структурном отношении, конечно, далее никак не определимый

При таком всеобщем статистическом обмене состояний на основе принципа неразличимости, в сущности, от структуры молекулы как индивидуальной системы ничего не остается, даже непонятно, почему еще вообще надо упоминать об определенной структуре.

Все сказанное в связи с бензолом, естественно, относится и к молекуле водорода, только здесь и сортов частиц и число частиц разного сорта меньше, чем у бензола.

Так, статистический принцип неразличимости частиц одного сорта, примененный к познанию одной индивидуальной системы как таковой — к молекуле, привел фактически к ее отрицанию, к агностицизму в отношении ее, он разрушил и ликвидировал понятие строения индивидуальной частицы как таковое.

7. Однако такое неправомерное применение статистической концепции к исследованию строения индивидуальной молекулы оказалось опровергнутым фактами. Действительно, против указанной последовательно проведенной концепции, ликвидировавшей понятие индивидуальной частицы определенного строения, решительно свидетельствует химический и физический опыт: по крайней мере, ядра безусловно «не подчиняются» этой квантово-механической концепции, они вполне различимы и образуют довольно прочный и устойчивый остов молекулы, строго индивидуальный для нее. Как химия, так и физика познают этот остов во всей его ажурной тонкости, экспериментально фиксируя тончайшие изомерные и таутомерные различия.

Считаясь с этими фактами, Гайтлер, в отступление от принципа неразличимости, пишет [36]: «Мы всегда рассматриваем ядра как распределенные в пространстве центры сил. Их движение описывается законами классической механики», т. е. провозглашается полный отказ от применения квантово-механического статистического принципа неразличимости частиц одного сорта в отношении конфигурации ядер индивидуальной молекулы.

Развивая теорию резонанса, Паулинг, в отступление от принципа неразличимости под влиянием фактов, пишет [37]: «При этом предполагается, что ядра фиксированы в определенной конфигурации».

Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, следуя за ним, пишут [34]:— «Конфигурация ядер во всех резонансных структурах одинакова» (речь идет, конечно, о резонансных структурах одной молекулы).

Уэланд сформулировал это обстоятельство в первом правиле резонанса, которое гласит [38]: «Резонанс может иметь место только между структурами, соответствующими одинаковым или примерно одинаковым относительным положениям всех атомных ядер». Прекрасно видя необоснованность этого положения основными принципами квантовой механики и, более того, противоречивость его им, Уэланд беспомощно заявляет сразу же после приведенного выше положения [38]: «Очевидно, что какое-то ограничение такого характера необходимо, так как иначе было бы невозможно явление изомерии. Если бы, например, две структуры I и II

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \qquad \text{(I)}$$

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_3 \qquad \text{(II)}$$

могли резонировать друг с другом, то они не изображали бы двух различных веществ, как это есть на самом деле, а изображали бы одно вещество промежуточного типа».

---

* Так, Уэланд весьма последовательно говорит о неразличимости углеродных атомов в бензольном кольце [35].

Если говорить об этом резонансе как о реальном процессе, то требуемая для перегруппировки энергия будет гораздо больше, чем средняя тепловая энергия молекул.

Все эти и подобные им многочисленные и разнообразные факты заставили отказаться от последовательного применения принципа неразличимости частиц одного сорта к молекуле, как индивидууму. Ядерный остов молекулы в резонансно-мезомерной теории рассматривается с явным отступлением от фундаментальных принципов квантовой механики — как индивидуальная система совершенно определенного строения. Это значит, что неправомерное рассмотрение строения индивидуальной молекулы на основе статистических принципов квантовой механики, имеющих смысл только в отношении квантово-механических статистических совокупностей, оказалось в отношении ядерного остова молекул отвергнутым самой действительностью, фактами, многочисленными и разнообразными химическими и физическими данными.

8. Но электроны пока не поддаются еще непосредственному и детальному изучению, и, очевидно, лишь поэтому квантово-механическая статистическая концепция в этой области рассмотрения строения молекулы как индивидуума пытается сохранить свои неправомерные позиции. Но оказывается, она и в этом случае не остается последовательной и на деле отказывается от так называемой делокализации электронов, как она отказалась в нарушение последовательного применения принципов квантовой механики от делокализации ядер, сохранив ядерный индивидуальный остов молекулы. Остановимся вкратце на этом.

На пути делокализации электронов некоторые пропагандисты резонансно-мезомерной теории договариваются до явно не соответствующих действительности положений. Так, Н. Д. Соколов пишет [39]: «Электронный обмен является следствием самого общего свойства электронов — их тождественности — и происходит (физический процесс? — *М. Б.*) при сближении любых атомов и молекул». Или [40]: «Не следует себе представлять в роли «валентного» какой-либо определенный электрон. В силу тождественности электронов все непрерывно «обмениваются» состоянием и валентным может стать любой из электронов атома». Или [41]: «В природе не существует молекул с локализованными электронами» и т. д. и т. д. Но как же можно утверждать, например, тождественность электронов самого внутреннего слоя (энергетического уровня) *K* какого-либо одного атома с многоэлектронной оболочкой и валентного электрона внешнего слоя, например, слоя *P* какого-либо другого атома с многоэлектронной оболочкой, сблизившегося на соответствующее расстояние с первым: на отрыв этого последнего электрона требуется несравненно меньшая энергия, чем на отрыв первого, и говорить об обмене местами этих электронов не как о физическом процессе — нелепо. Например [42], для того чтобы удалить три внешние электрона от атома азота из слоя *L*, требуется последовательная затрата энергии на отрыв каждого из этих электронов в 14,46; 29,44 и 47,20 V, а для того чтобы оторвать два электрона от самого внутреннего слоя *K*, требуется последовательная затрата энергии в 549,08 и 663,73 V.

Любой перескок электрона внутри молекулы — это физический процесс и не может быть никаким иным «не физическим обменом», вытекающим якобы из тождественности частиц, каковой, конечно, в молекуле нет и в помине. Этот процесс строго и точно регистрируется соответствующими физическими методами исследования, например, при помощи рентгеновских спектров (характеристические рентгеновы лучи), оптических и т. д.

Ясно, что электронный хаос в индвидуальной молекуле противоречит фактическому положению дел, как и ядерный хаос, от которого, как мы видели, сторонники резонанасно-мезомерной теории под давлением фактов вынуждены были отказаться, идя на непоследовательность в проведении своей концепции. Оказывается, под давлением фактов они вынуждены отказаться и от электронного хаоса внутри индивидуальной молекулы — от делокализации электронов.

Фактический отказ от делокализации электронов в молекуле заключается в том, что представители резонансно-мезомерной теории вынуждены говорить о локализации связей или о всегда определенным образом распределенной электронной плотности в молекуле при одновременной делокализации электронов. Но не трудно понять, что при локализации связей говорить о делокализации электронов не имеет уже никакого смысла. Это — ничего не значащая формальность, которая нужна лишь для формального спасения резонансно-мезомерной теории как таковой, иначе даже ни о каком построении ее говорить совершенно не придется; резонировать, суперпонировать будет нечем, не будет состояний — резонанасных или предельных структур.

Так, Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, говоря, что «резонанс обусловлен делокализацией электронов», что «электрон нельзя локализовать, нельзя предписать ему, у какого ядра он должен находиться» и т. д., в то же время вынуждены говорить о локализации связей. «Если... энергии отдельных состояний,— пишут они [43],— сильно отличаются друг от друга, то резонанс незначительный и, главным образом, в молекуле осуществляется структура более выгодная. Из этого следует, что представление о локализованных связях оправдывается в тех случаях, когда все структуры, кроме одной основной, крайне невыгодны энергетически». В другом месте они приводят при-

меры [44]: «Структурная формула молекулы этана, очевидно, может быть только одна:

```
H\        /H
H — C — C — H
H/        \H
```

Любая другая схема, например:

```
H\        /H
H — C — C — H
H ————————— H
```

...мало вероятна... Энергия первой структуры настолько больше второй, что роль последней совершенно ничтожна. Именно в этом кроется физический смысл того, что химик может изобразить молекулу как совокупность атомов, соединенных однозначно локализованными валентными штрихами».

Следуя за Я. К. Сыркиным и М. Е. Дяткиной, о локализации связей при делокализации электронов говорит и Н. Д. Соколов в случае предельных углеводородов. Он пишет [45]: «В природе не существует молекул с «локализованными электронами»; однако про молекулы предельных углеводородов можно сказать, что они имеют «локализованные валентности» или «локализованные» связи». Классические структурные формулы в основном правильно отражают действительное строение электронной оболочки этих молекул. Каждому «валентному штриху» соответствует электронное облако, заряд которого равен заряду двух электронов (этот заряд, разумеется, скомпенсирован равным зарядом атомных остовов).» Таким образом и Н. Д. Соколов — представитель резонансно-мезомерной теории, оказался вынужденным под давлением фактов отказаться от делокализации электронов, сохраняя ее лишь формально для возможности формального построения общей резонансно-мезомерной теории. Но этот отказ свой, как и Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Н. Д. Соколов прикрывает проповедью дуализма: химическая связь — электроны.

Еще далее Я. К. Сыркина, М. Е. Дяткиной и Н. Д. Соколова идет Комиссия ОХН АН СССР (при участии того же Н. Д. Соколова) в докладе на Совещании по состоянию теории химического строения в органической химии 11—14 июня 1951 г. Действительно, заменив термин «локализация связей» термином «всегда определенным образом распределенной электронной плотности», Комиссия говорит по существу о локализации π-связей [46]. «Электронная плотность электронов различного рода (атомных, σ- и π-связей) распределена всегда определенным образом по атомам и связям, соответственно их принадлежности и последовательности химических связей атомов в молекуле».

При таком утверждении говорить о делокализации электронов не имеет никакого смысла. Этим утверждением делокализация электронов в индивидуальной молекуле принципиально отрицается, так как если серьезно говорить об обмене электронов в любом направлении (принципиально, с точки зрения охарактеризованных выше общих принципов квантовой механики, мы ни одно из них не можем исключить), то получим снова электронный хаос в молекуле, так как обмен электронов в молекуле вне физического процесса обмена, на самом деле, нельзя себе представить. *Но это значит, что определен не только ядерный, но и электронный остов молекулы, и как бессмысленно при этой определенности говорить о всеобщем перескоке в индивидуальной молекуле ядер при одновременном сохранении ядерного остова молекулы, так бессмысленно говорить о всеобщем перескоке, обмене электронов при сохранении электронного остова («локализации химических связей») молекулы, установленного химическими и физическими фактами.*

Охарактеризованная внутренняя противоречивость резонансной концепции Гайтлера, Лондона, Паулинга, Ингольда, исключительно формальное сохранение локализации электронов при опровержении ее опытными данными, признание которых фиксируется введением понятия локализованной связи (т. е. введением дуализма: химическая связь — электроны) вскрывает несостоятельность исходных положений этой концепции, ее попытки приложить статистические принципы, имеющие смысл в отношении специфических статистических совокупностей,— к индивидуальной молекуле как таковой. Под давлением фактов сторонники резонанасно-мезомерной теории отказались от делокализации ядер, а вместе с тем и от делокализации электронов, однако формально они эту последнюю, исходя из неправомерного применения общих статистических квантово-механических принципов к индивидуальной системе, сохранили, так как без нее никакой резонанасно-мезомерной теории построить даже формально — совершенно нельзя.

При всем этом следует учитывать, конечно, что движение электронов внутри индивидуальной молекулы — это прежде всего определенный конкретный физический процесс, характер его в тех или иных конкретных условиях можно и следует,

конечно, выяснить соответствующими физическими и химическими методами исследования.

Из изложенного видно, что центральное понятие резонансно-мезомерной теории Гайтлера, Лондона, Паулинга, Ингольда — понятие обмена,— введенное первыми двумя авторами, оказалось, как специфически статистическое, на путях применения его к решению проблемы строения и н д и в и д у а л ь н о й молекулы несостоятельным, оно привело к внутренним противоречиям этой теории, к так или иначе замаскированному отказу на деле под давлением фактов от основного принципа — принципа неразличимости, на основе которого понятие обмена было введено.

Противоречивость и несостоятельность этой теории лишний раз иллюстрируется и такими фактами. С одной стороны, утверждается, что понятия обмена, обменных сил, обменной энергии — специфические квантово-механические понятия, «существование которых является особенностью самой квантовой механики» (Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина [47]). Но, с другой стороны, утверждается (Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина [47]):«Понятие обмена электронов приводит к неверному выводу о существовании особых обменных сил. В действительности «обменных» сил нет. Магнитное взаимодействие незначительно. В молекулах действуют силы электрические, а именно: кулоновские». Н. Д. Соколов, утверждая понятие электронного обмена, в то же время, вторя Я. К. Сыркину и М. Е. Дяткиной, говорит про обменные силы, что это — «фиктивные понятия, которые для молекулы не имеют прямого физического смысла» [48].

Продолжая эти мысли, можно лишь сказать, что никакого физического, химического, да и вообще логического смысла не имеет вся резонансно-мезомерная теория Гайтлера, Лондона, Паулинга, Ингольда в целом, развитая на основе центрального понятия этой теории (по признанию самих же авторов) — понятия обмена электронов.

Но метод Гайтлера и Лондона совсем не является единственно возможным и единственно существующим для расчета и теории молекулы водорода. Другие методы дают более точные результаты [49] и даже не приводят к идее резонанса (например, метод Кулиджа и Джемса). Обо всем этом пишет не кто иной, как сам Уэланд (!!) [50]: «Если бы квантово-механические проблемы можно было решать точно или если бы были использованы другие приближенные методы, идея резонанса не возникла бы... Резонанс имеет смысл только в связи с ч а с т н ы м с п о с о б о м п р и б л и ж е н и я к и с т и н н о м у п о л о ж е н и ю».

Едва ли к сказанному требуются дальнейшие комментарии! Как видим, даже по свидетельству самих виднейших авторов и сторонников резонансно-мезомерной теории Гайтлера, Лондона, Паулинга, Ингольда, последняя не отражает никаких объективных закономерностей, мы скажем — закономерностей самого бытия. Во всем этом ярко сказывается полное банкротство этой теории в результате охарактеризованных выше фундаментальных внутренних ее противоречий.

9. Перейдем теперь к рассмотрению второго фундаментального квантово-механического принципа и его применения в резонансно-мезомерной теории — принципа суперпозиции.

Этот принцип по своей природе, как мы отмечали, статистический, он лишен какого-либо смысла, если его применять к индивидуальному объекту или индивидуальному процессу как таковому. К. В. Никольский говорит об этом основном принципе квантовой механики, что «речь идет здесь о квантовых статистических ансамблях и соотношениях, существующих между разными ансамблями» [51]. Под статистическим ансамблем разумеется или статистический коллектив, например совокупность микрочастиц, или же совокупность повторных процессов, опытов.

У Дирака среди различного рода формулировок принципа суперпозиции имеется и статистическая, вероятностная. Он пишет [52]: «Неклассический характер процесса суперпозиции ясно виден из рассмотрения суперпозиции двух состояний A и B,— таких, что существует наблюдение, которое, будучи произведено над системой в состоянии A наверняка, приведет к некоторому определенному результату, например a, а, будучи произведено над системой в состояние B наверняка, приведет к какому-то другому результату, например b. Каков будет результат того же наблюдения, если его провести над системой в смешанном состоянии? Ответ на этот вопрос гласит, что результат будет иногда a, а иногда b в согласии с вероятностным законом, зависящим от относительных весов состояний A и B в суперпозиции. П р о м е ж у т о ч н ы й х а р а к т е р с о с т о я н и я, о б р а з о в а в ш е г о с я в р е з у л ь т а т е с у п е р п о з и ц и и, с к а з ы в а е т с я, с л е д о в а т е л ь н о, н е в т о м, ч т о с а м р е з у л ь т а т н а б л ю д е н и я б у д е т п р о м е ж у т о ч н ы м м е ж д у р е з у л ь т а т а м и н а б л ю д е н и я в к а ж д о м и з п е р в о н а ч а л ь н ы х с о с т о я н и й, а в т о м, ч т о в е р о я т н о с т ь к а ж д о г о р е з у л ь т а т а б у д е т п р о м е ж у т о ч н о й м е ж д у е г о в е р о я т н о с т я м и в п е р в о н а ч а л ь н ы х с о с т о я н и я х».

Но в некоторых формулировках имеется в виду именно сам промежуточный результат. Так, Э. В. Шпольский, примыкающий в трактовке квантовой механики к копенгагенскому направлению (как и цитированные выше Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц), пишет [53]: «Принимая во внимание, что функции ψ, ψ_1, ψ_2,... характеризуют состояние частицы, мы формулируем принцип суперпозиции, выражаемый соотношением

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_2\psi_3 + \cdots,$$

следующим образом: если частица может находиться в состояниях ψ_1, ψ_2,..., то она может находиться также и в состоянии ψ, являющемся результатом суперпозиции состояний ψ_1, ψ_2...»

Но как только возможные статистические состояния системы при нестатистическом понимании принципа суперпозиции оказываются втиснутыми в одну частицу и притом вне времени (как и в случае с обменом электронов при применении статистического принципа неразличимости частиц в теории Гайтлера и Лондона молекулы водорода, как индивидуума), сразу же начинаются разговоры о непонятности этого принципа, как специфического квантово-механического эффекта и т. д. Так, Дирак, позабыв про свою же статистическую формулировку принципа суперпозиции, пишет [54]: «Система, определенно находящаяся в некотором состоянии, может в т о ж е в р е м я считаться находящейся отчасти в одном, а отчасти в другом из двух каких-то других состояний, или из целого ряда каких-то других состояний. Первоначальное состояние может — в некотором смысле слова, к о т о р ы й н е л ь з я п о н я т ь, оставаясь на классической точке зрения,— считаться как бы результатом суперпозиции (наложения) этих двух или большего числа других состояний. Наоборот, любые два или большее число состояний можно наложить друг на друга так, чтобы образовать другое состояние» (подчеркнуто мною.— *М. Б.*).

О д н а и т а ж е индивидуальная частица в о д н о и т о ж е мгновение быть в физически разных состояниях не может, утверждение этого не имеет никакого физического и логического смысла. Чувствуя нелепость применения принципа суперпозиции к одному и тому же объекту вне времени, Дирак пытается свести этот принцип всего лишь к некоторой математической процедуре. Он пишет [55]: «Выразить состояние в виде результата суперпозиции некоторых других состояний всегда возможно: это математическая процедура, не зависящая от физических условий,— такая же, как процедура разложения волны на ее составные компоненты по Фурье. Однако от специальных физических условий рассматриваемой задачи зависит, полезно ли производить такое разложение в том или ином случае». Но упорно забывая об этих оговорках, Дирак, как мы видели, считает возможным применять и применяет статистический принцип суперпозиции по отношению к одной и той же индивидуальной системе и в одно и то же время, лишая этот принцип какого бы то ни было реального и логического смысла.

Таким применением принципа суперпозиции Дирак дает по существу точную формулировку резонансно-мезомерной теории. Так, под следующими словами Дирака, если их отнести к молекуле, в которой, по мнению сторонников резонансно-мезомерной теории, имеется резонанс или, выражаясь в других терминах, имеет место мезомерия, подпишется обеими руками любой представитель названной теории. Эту формулировку можно найти как во всех основных произведениях резонансно-мезомерной теории — в работах Паулинга, Уэланда, Ингольда, Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной, М. И. Кабачника и др., так и в необозримых по числу резонансно-мезомерных статьях за границей и у нас. Слова эти следующие [56]: «Если состояние было образовано посредством суперпозиции двух других состояний, то оно должно иметь свойства, которые в некотором довольно непосредственном смысле слова являются промежуточными между свойствами обоих первоначальных состояний и которые в большей или меньшей степени приближаются к свойствам одного из них в зависимости от того, с большим или с малым «весом» это состояние вошло в суперпозицию. Новое состояние определяется однозначно обоими первоначальными состояниями, если известны их относительные веса в суперпозиции».

Как видим, один из крупнейших зарубежных авторов современной квантовой механики — физик Дирак — сам дал при рассмотрении принципа суперпозиции сжатую, совершенно точную формулировку резонансно-мезомерной теории, чем еще раз подтверждается, что физика (точнее, идеалистическое направление в квантовой механике), вне всякого сомнения, самым непосредственным образом причастна к возникновению, развитию и пропаганде резонансно-мезомерной теории.

Мы видели выше, что принцип неразличимости частиц в резонансно-мезомерной теории «поставляет» молекуле состояния. При последовательном и извращающем суть дела применении этого статистического принципа к рассмотрению индивидуальной молекулы от нее как от индивидуальной системы ничего не остается, она превращается в хаотическую совокупность частиц. Идеалистически извращенный принцип суперпозиции, в свою очередь, лишь утверждает этот хаос, не внося в это представление никаких корректив.

При непоследовательном применении принципа неразличимости, например, при неподчинении ему ядерной конфигурации, как это делает резонансно-мезомерная теория, идеалистически извращенный принцип суперпозиции со своей стороны утверждает многоструктурность молекулы, отрицая ее индивидуальность. В этом случае резонансно-мезомерная теория через представление об электронном обмене одновременно контрабандно допускает некоторые сдвиги ядер в ядерном остове молекулы, чтобы «обеспечить» возможность мыслить в ней множество молекулярных структур. Идеалистически извращенный принцип суперпозиции утверждает эту подмену индивидуальной молекулы как-то сосуществующими в ней одновременно или вне времени различными молекулярными структурами, ликвидируя тем самым индивидуальность ядерного остова молекулы, после того как он был непоследовательно (в нарушение

принципа неразличимости) резонансно-мезомерной теорией допущен. Так, транс-форма квази-комплексного металлоорганического соединения $C_2H_2 \cdot HgCl_2$ существует по этой концепции не как хлорвинильная структура (о чем свидетельствуют химические и физические данные) с несколько удлиненным расстоянием C=C, т. е. сдвинутым в сторону односвязности

$$\begin{matrix} Cl & & H \\ & C = C & \\ H & & HgCl, \end{matrix}$$

а как какой-то гибрид из непонятным образом как-то одновременно (или вне времени) сосуществующих в нем структур, каковыми эта молекула якобы и представлена, именно набором следующих структур:

$$\begin{matrix} Cl & & H \\ & C = C & \\ H & & HgCl \end{matrix}, \ HC \equiv CH, \ \overset{+}{Hg}Cl, \ Cl^-$$

вследствие предполагаемого резонанса (суперпозиции, сосуществования и т. д.) структур:

$$\begin{matrix} Cl & & H \\ & C = C & \\ H & & HgCl \end{matrix} \longleftrightarrow \begin{matrix} Cl^- & & H \\ & C \equiv C & \\ H & & \overset{+}{Hg}Cl \end{matrix}$$

Как видим, итоги, к которым приводит в резонансно-мезомерной теории рассмотрение идеалистически извращенного принципа суперпозиции, те же, что и при рассмотрении идеалистически извращенного принципа неразличимости. Они характеризуются отрицанием молекулы как индивидуума, агностицизмом в отношении индивидуального ее строения и находятся в явном противоречии с химическим и физическим опытом. Эти идеи в то же время напоминают предбутлеровскую ситуацию в теоретической химии, когда отрицалась сама возможность существования молекулы как индивидуума с определенным индивидуальным химическим строением, когда, например, в теории типов Жерара рациональные (типические) формулы выражали не строение вещества, а лишь некоторые аналогии в реакциях, лишь поведение вещества в тех или иных превращениях. Об этом возврате (хотя и на новой основе) резонансно-мезомерной теории к добутлеровским временам пишет Ю. А. Жданов, указывая [57], что «Бутлеров решительно выступал против одновременного совмещения в одной и той же частице различных строений. Он подчеркивал, что химическое строение молекулы едино и качественно своеобразно. Основные установки Бутлерова являются фундаментом современной органической химии».

10. Таким образом, резонансно-мезомерная теория Гайтлера, Лондона, Паулинга, Ингольда на основе извращенного идеалистического толкования статистических по своей природе фундаментальных принципов квантовой механики (принципа неразличимости и принципа суперпозиции), как якобы принципов строения индивидуальной молекулы, приводит к ликвидации самого понятия индивидуальной молекулы. Только ценой внутренних противоречий, только ценой пропаганды идеалистического утверждения, что молекула представляет собой федеративное сосуществование лишь участвующих в ее описании мыслимых структур и т. д., и т. д., резонансно-мезомерная теория Гайтлера, Лондона, Паулинга, Ингольда как-то могла еще вообще номинально говорить о молекуле, пользоваться этим термином, не обозначавшим в ней уже на самом деле реально существующей индивидуальной частицы материи. Тем самым эта теория обнаруживает свое полное банкротство, свое полное и безусловное несоответствие действительности, так как всем ходом развития теоретической и экспериментальной химии и физики, диалектического материализма, всем ходом развития мирового органического синтеза ломоносовско-бутлеровское учение о реальности индивидуального химического строения молекулы оказалось оправданным и утвержденным. Непрерывно развиваясь, это учение все более и более полно отражает сокровенные глубины строения этой частицы мироздания и ее поведения в химическом движении материи.

11. Выясним вкратце, не являются ли охарактеризованные выше идеалистические извращения резонансно-мезомерной теории Гайтлера, Лондона, Паулинга, Ингольда общими по своей природе с основными идеалистическими извращениями в современной квантовой механике вообще.

Идеалистические извращения в современной квантовой механике связаны, в первую очередь, с так называемой копенгагенской школой, возглавляемой Бором.

К. В. Никольский указывал, что источником идеалистических извращений копенгагенской школы является механическое перенесение в исследование индивидуального микрообъекта понятий и представлений статистической квантово-

механической концепции, имеющих смысл лишь только в отношении статистических квантово-механических ансамблей. Он писал про теорию дополнительности копенгагенской школы [58]: «Эту теорию можно в общем охарактеризовать как перенос без всяких изменений характеристики квантового статистического ансамбля на индивидуальный квантовый процесс». На примере Гейзенберга К. В. Никольский указал, что такого рода перенос приводит непосредственно к идеализму, к отрицанию объективного существования микрообъекта вне зависимости от познающего объекта с применяемым им измерительным прибором. Он писал [59]: «Точка зрения Гейзенберга, рассматривающего квантовую теорию, как теорию индивидуального измерительного процесса в атомной области, при ее последовательном проведении ведет к отказу от представления объективированных в пространстве и времени независимых от наблюдателя атомных процессов, т. е. к явно идеалистическому выводу, и хотя бы поэтому не может считаться правильной».

Статистика в этом направлении квантовой механики вытекает из утверждаемой Гейзенбергом принципиальной неконтролируемости акта воздействия измерительного прибора на исследуемый микрообъект. Гейзенберг пишет [60]: «Возможность статистических соотношений обусловлена тем, что действие измерительного инструмента на подвергающуюся измерению систему должно быть понято как частично принципиально неконтролируемое возмущение». Статистическая квантово-механическая совокупность понимается при этом не как объективно существующая «селекционированная» по определенным объективным признакам (согласно соотношению неопределенности в охарактеризованном выше понимании его), а как результат принципиальной невозможности преодолеть указанную неконтролируемость воздействия измерительного прибора на микрообъект. Наше знание в этом пункте как бы дошло до принципиального предела, микрообъект в его индивидуальной детерминированности принципиально оказывается непознаваемым, возможны лишь статистически вероятные высказывания на основании принципиально «неточных», «неистинных» индивидуальных актов измерения. Соотношение неопределенности в этом неправильном субъективном его понимании указывает на принципиальные границы нашего познания микромира.

Отсюда представители копенгагенской школы делают два вывода.

Первый вывод — якобы о необходимости ввести новое понятие физической реальности, именно: не как независимо существующей от наблюдателя с его измерительным прибором, а как координационно принципиально с ним связанной в каждом индивидуальном измерительном познавательном акте, т. е. они проповедуют махистско-авенариусовское понятие физической реальности. Так, Бор утверждает [61], что «невозможно приписать самостоятельную физическую реальность в обычном смысле как феномену, так и средству наблюдения», т. е. они, по Бору, связаны в указанном махистско-авенариусовском координационном смысле.

Абсолютируя статистические принципы квантовой механики и «насильно» распространяя их значимость на индивидуальные микрообъекты, к тому же координационно связанные с «наблюдателем», Бор приходит на этом пути ко второму выводу — к отрицанию детерминированности индивидуального микрообъекта, он говорит [62] о необходимости «окончательного отказа от классического идеала причинности» в микромире. В том же направлении решает этот вопрос и Дирак, говоря [63]: «Не следует думать, что отсутствие детерминизма в квантовой теории есть нечто, заслуживающее сожаления. В рациональной окончательной теории строения материи детерминизм обязательно должен отсутствовать». А еще далее на пути этих идеалистических извращений следует свобода воли электронов и процветают другие бредовые представления, которые мы прослеживать уже не будем.

Итак, попытка копенгагенской школы (и к ней примыкающих) применить к познанию индивидуального микрообъекта статистические фундаментальные квантово-механические принципы (понятые к тому же в субъективном смысле) приводит к агностицизму в отношении его и к многообразным другим идеалистическим извращениям. Но в свете всего изложенного выше получается, что корни идеалистических извращений в квантовой механике (копенгагенская школа) и в резонансно-мезомерной теории Гайтлера, Лондона, Паулинга, Ингольда, действительно общие, они заключаются в неправомерном применении статистических принципов квантовой механики к познанию индивидуальной микрочастицы (в данном случае молекулы).

Однако хорошо известно, какую большую роль играет физический идеализм в наше время в острой борьбе реакционной буржуазной идеологии против материализма, против марксизма-ленинизма [64]. Из-за охарактеризованной общности корней идеалистических извращений квантовой механики и резонансно-мезомерной теории Гайтлера, Лондона, Паулинга, Ингольда, представители этой последней и ее пропагандисты объективно оказались в острой борьбе двух идеологий на стороне буржуазной реакционной идеологии. Положение в этом отношении усугубляется тем, что у нас некоторые представители резонансно-мезомерной теории и ее пропагандисты упорно отстаивают идеалистическую и махистскую резонансно-мезомерную теорию, всячески маскируя ее идеалистические основы, идя для этого даже на кощунственное отождествление этой теории с основами материалистической теории А. М. Бутлерова и всячески игнорируя критику и самокритику, как фундаментальный фактор поступательного движения нашего общества вперед во всех проявлениях его жизни. Вот почему борьба с резонансно-мезомерной теорией приобрела неотложное и первостепенное значение. В эту

борьбу, как видно из изложенного выше, должны включиться не только химики, но и физики, так как эта борьба оказывается их общим делом — резонансно-мезомерная теория Гайтлера, Лондона, Паулинга, Ингольда возникла и развилась и в недрах физики (квантовой механики)

12. Изложенное показывает, что резонансно-мезомерная теория Гайтлера, Лондона, Паулинга, Ингольда совсем не представляет собой лишь какой-то внеквантово-механический привесок идеалистической интерпретации отдельных математических манипуляций. Дело совсем не в побочном эпизоде, отказ от которого сохраняет все существенное содержание этой теории нетронутым.

Резонансно-мезомерная теория есть плоть от плоти идеалистического направления в современной квантовой механике, корни ее идеалистических извращений, как мы видим, общи с корнями этого направления. Они кроются в неправомерном принятии фундаментальных статистических принципов квантовой механики, характеризующих свойства статистического ансамбля, и только в отношении его имеющих смысл, за непосредственные свойства индивидуальной системы (молекулы) как таковой. На путях развития этих идеалистических извращений, как мы показали, эта теория и пришла к полному своему банкротству.

Ясно, что наша критика резонансно-мезомерной теории ни в коей мере не является отрицанием квантовой механики вообще. Мы критикуем и отбрасываем резонансно-мезомерную теорию как одно из непосредственных проявлений идеалистического направления в современной квантовой механике.

Из всего изложенного выше, естественно, также встает вопрос: если ломоносовско-бутлеровская теория химического строения является теорией строения индивидуальной молекулы, как таковой, и ее поведения в химическом движении, а современная квантовая механика является статистической наукой, изучающей специфические статистические совокупности, то может быть между ними принципиально не может быть точек соприкосновения? Это, конечно, неверно. Важно лишь не допускать указанных выше и им подобных извращений при применении статистической по своей природе квантовой механики к решению тех или иных интересующих теоретическую химию вопросов и учитывать, что единичное микроявление она изучает через призму статистического метода, как это еще подчеркивал К. В. Никольский [33]. На это обращает внимание и Д. И. Блохинцев [65]: «Квантовая механика на самом деле изучает объективную, существующую независимо от наблюдателя природу квантового ансамбля. При этом свойства единичного микроявления квантовая механика исследует посредством изучения статистических закономерностей». На этом пути исследования единичного явления квантовая механика достигла огромных успехов, достаточно упомянуть лишь о предсказании ею новых элементарных частиц, впоследствии открытых, об открытии и исследовании квантовых уровней атомов с их тонкой и сверхтонкой структурой с разностью энергии в 10^{-12}, 10^{-15}, 10^{-18} эргов, на истолкование периодического закона Д. И. Менделеева и т. д., и т. д. Конечно, обогащение теории химического строения квантовой механикой было бы несравненно большим, если бы она дала нестатистическую теорию микроявлений. Но это, как подчеркивал еще К. В. Никольский [33], всецело дело будущего, об этом же говорит и Д. И. Блохинцев: «Впоследствии могут обнаружиться такие новые физические явления, о которых мы сейчас и не в состоянии подозревать и которые быть может позволят построить нестатистическую теорию микроявлений» [66].

В связи со всем этим необходимо подчеркнуть важность развития для нашего времени приближенных квантово-механических методов исследования тех или иных свойств молекул, но при этом необходимо учесть одно обстоятельство, на которое мы обращали внимание в другой работе [1]: познавательную ценность имеет только тот приближенный метод, который если и не полно, то все же принципиально адекватно отражает «механизм» исследуемой физической реальности. Надо помнить, что математика, *как более общая ступень абстракции*, при том или ином конкретном ее применении к физике, химии, должна быть контролируема ими в смысле соответствия данного приближенного метода содержанию исследуемой реальности, так как верный сам по себе какой-либо математический метод и правильно, кроме того, отражающий закономерности природы при том или ином его конкретном приложении к физике, химии, может в другом конкретном случае быть не применим, а при «насильственном» его применении в этом случае природе будут навязываться несвойственные ей, вымышленные закономерности. Такого рода применение математики к физике, химии будет в данном случае порочным, поведет к идеалистическим вымыслам, фантастике; такое применение надо критиковать и выкорчевывать, такой метод не будет иметь познавательного значения (1,67).

Нам представляется, что эти же идеи имел в виду В. К. Семенченко [68], когда он на Всесоюзном совещании по теории химического строения говорил о необходимости удовлетворения приближенной теории требованиям физической или логической инвариантности: понятия приближенной теории отражают реальную действительность, физически или логически инвариантны, если при переходе к точной теории они сохраняют свой смысл; надо отличать поэтому приближенное решение точной задачи (физически инвариантное) от приближенного заведомо неверного метода, решение которого физически не инвариантно (например, метод Гайтлера и Лондона), так как

он не будет иметь познавательного значения, даже если его результаты оказались бы количественно точными.

Но наряду со всем сказанным выше о связи теории химического строения с квантовой механикой необходимо категорически подчеркнуть следующее обстоятельство. То, что называется в наше время квантовой химией, представляет собой всего лишь главу квантовой механики, в которой квантово-механическими приближенными расчетными методами исследуются те или иные механические и физические свойства атомов и молекул, последние рассматриваются в ней как примеры механических систем и исследуются в аспекте законов механического и физического движения*. Теория же химического строения изучает атомы и молекулы в аспекте высшей формы движения материи — химического, опираясь прежде всего на данные химического метода исследования. Чем полнее и богаче будет современная физика и, в частности, квантовая механика раскрывать механические и физические свойства атомов и молекул (определяя энергию связи, межатомные колебания, пространственное точное расположение атомов в молекуле, те или иные взаимодействия атомов и молекул и т. д., и т. д.), тем богаче и конкретнее теория химического строения сможет развивать далее свое содержание. Это понятно: сами понятия атома и молекулы будут иные, более конкретные и точные по своему содержанию. Теснейшее переплетение теории химического строения с физикой, квантовой механикой — непременное и категорическое условие ее дальнейшего развития. Но такое непременное переплетение путей развития физики и химии (о необходимости которого говорили великие русские ученые — М. В. Ломоносов, Д. И. Менделеев, А. М. Бутлеров) ни в коем случае не должно сводиться к полному перепоручению задач теории химического строения квантовой механике, ибо как химия не может своими методами исследовать механические и физические свойства атомов и молекул (например, межатомные расстояния, колебательные частоты, квантовые уровни и т. д.), так и физика, в частности квантовая механика, не располагает средствами исследовать законы химического движения, но всесторонним исследованием механических и физических свойств тех же атомов и молекул, участвующих в химическом движении, она создает непременные условия для более полного и содержательного раскрытия теорией химического строения законов химического движения материи. Полное перепоручение развития теории химического строения квантовой механике атомов и молекул ознаменовало бы собой регресс и застой в развитии ломоносовско-бутлеровской теории химического строения, ее извращение и забвение, господство механицизма в химической теории, что и имело место в так называемой резонансно-мезомерной «теории».

Москва

Поступила
21.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Батуев, Вопросы философии, 2, 78—91, 1951; См. также выступления М. И. Батуева в стенографическом отчете Всесоюзного совещания по состоянию теории химического строения, Изд-во АН СССР, стр. 205—213, 351, 1952.
2. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947, стр. 28—29.
3. Там же, стр. 21.
4. W. Heisenberg. Zs. Phys., 39, 499, 1926.
5. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946, стр. 74, 104—105.
6. М. И. Кабачник, Усп. химии, 17, 100, 1948.
7. В. Гайтлер, Элементарная квантовая механика, ГИИЛ, 1948, стр. 107.
8. Л. Паулинг, цит. соч., стр. 30 и др.; см. также [5].
9. В. Гайтлер, цит. соч., стр. 133—134.
10. W. Heitler, F. London. Zs. Phys., 44, 455, 1927.
11. Там же, стр. 461.
12. Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, ГИТТЛ, 1949, стр. 522.
13. М. Борн, Химическая связь и квантовая механика, Харьков, 1932, стр. 7.
14. В. Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул, Изд-во АН СССР, 1946, стр. 165, 181.
15. А. Ремик, Электронные представления в органической химии, НИИЛ, 1950, стр. 160.
16. Л. Паулинг, цит. соч., стр. 22.
17. Там же, стр. 5.
18. В. Гайтлер, цит. соч., стр. 107.
19. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, цит. соч. стр. 80.
20. М. И. Кабачник, цит. статья, стр. 112.
21. Там же, стр. 101.
22. Д. И. Блохинцев, цит. соч., стр. 521.

* Лучше, имея это в виду, отказаться от термина квантовая химия, а называть этот раздел квантовой механики квантовой механикой атомов и молекул.

23. В. Гайтлер, Элементарная квантовая механика, ГИИЛ, 1948, ст. 109.
24. Д. И. Блохинцев, цит. соч., стр. 541.
25. Л. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, ГИТТЛ, 1948, стр. 238
26. Там же, стр. 238.
27. Д. И. Блохинцев, цит. соч., стр. 446.
28. К. В. Никольский, Квантовые процессы, ГИТТЛ, 1940, стр. 79.
29. Д. И. Блохинцев, цит. соч., стр. 64.
30. Л. И. Мандельштам, Полное собрание трудов, Изд-во АН СССР, 1950, т. V, стр. 412—413.
31. Там же, стр. 358—359.
32. Д. И. Блохинцев, цит. соч., стр. 59—60.
33. К. В. Никольский, цит. соч., стр. 27—28.
34. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, цит. соч., стр. 105.
35. Д. Уэланд. Теория резонанса, ГИИЛ, 1948, стр. 15.
36. В. Гайтлер, Квантовая теория и гомеополярная химическая связь, Харьков, 1934, стр. 40.
37. Л. Паулинг, цит. соч., стр. 23.
38. Д. Уэланд, цит. соч., стр. 19.
39. Н. Д. Соколов, Усп. химии, 18, 716, 1949.
40. Там же, стр. 706.
41. Там же, стр. 708.
42. В. Н. Кондратьев, цит. соч., стр. 32.
43. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, цит. соч., стр. 106.
44. Там же, стр. 92.
45. Н. Д. Соколов, цит. статья, стр. 708.
46. Стенографический отчет Всесоюзного совещания по состоянию теории химического строения, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 71.
47. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, цит. соч., стр. 88.
48. Н. Д. Соколов, цит. статья, стр. 716.
49. Я. К. Сыркин, и М. Е. Дяткина, цит. соч., стр. 87.
50. Д. Уэланд, цит. соч., стр. 49.
51. К. В. Никольский, цит. соч., стр. 45.
52. П. Дирак, Основы квантовой механики, ОНТИ, 1937, стр. 20—21.
53. Э. В. Шпольский, Атомная физика, ГИТТЛ, 1950, т. II, стр. 28.
54. П. Дирак, цит. соч., стр. 19.
55. Там же, стр. 19.
56. Там же, стр. 20.
57. Ю. А. Жданов, БСЭ, 2-е издание, т. VI, стр. 388.
58. К. В. Никольский, цит. соч., стр. 150.
59. Там же, стр. 28.
60. Там же, стр. 152.
61. Н. Бор, Усп. физ. наук, 8, 3, 1928.
62. Н. Бор, там же, 16, 455, 1936.
63. П. Дирак, цит. соч., стр. 12.
64. А. А. Жданов, Дискуссия по книге Г. Ф. Александрова «История западноевропейской философии, Госполитиздат, 1952, стр. 42—43; см. также С. Т. Суворов, Усп. физ. наук, 39, 3, 1949.
65. Д. И. Блохинцев, цит. соч., стр. 548; см. также стр. 550.
66. Там же, стр. 549.
67. М. И. Батуев, Вопросы философии, 2, 87, 1951.
68. Стенографический отчет Всесоюзного совещания по состоянию теории химического строения, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 133, 137.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ НА НАПРАВЛЕНИЕ СДВИГА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ПРИ ОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЯХ

Е. И. Ахумов и Б. Я. Розен

Как известно, при изменении равновесия между двумя системами смещение его происходит при понижении температуры в направлении реакции, при которой тепло выделяется, а при повышении температуры в направлении реакции, при которой тепло поглощается.

Формулировка этих закономерностей приписывается голландскому химику Вант-Гоффу и получила название правила или закона Вант-Гоффа.

Действительно, Вант-Гофф в своей книге «Очерки по химической динамике», изданной в Амстердаме в 1884 г на французском языке, писал [1]: «Каждое равновесие между двумя различными состояниями вещества (системами) смещается при понижении температуры в сторону той из двух систем, при образовании которой выделяется тепло».

Следует отметить, что это правило, сформулированное Вант-Гоффом, было четырьмя годами раньше открыто русским ученым, профессором Варшавского университета Алексеем Лаврентьевичем Потылицыным.

5 декабря 1880 г. А. Л. Потылицын делал доклад на заседании Русского физико-химического общества о своих опытах над реакциями обмена между галоидными соединениями серебра и щелочных металлов [2]. Касаясь характеристики условий, определяющих изменение равновесия системы, он говорил:

«...Равновесие системы есть функция атомного веса, масс и присутствующей внешней энергии... Изменение в величине переменных в вышеуказанной функции, нарушая равновесие между видами присутствующей энергии в системе, обуславливает направление реакций в ту или другую сторону. Потому если напряжение внешней энергии, (выделяющейся при реакции или данной нагреванием) значительно, то будут преобладать превращения, сопровождающиеся поглощением тепла; разложения, эндотермические реакции, как это видно в пирогенетических реакциях Бертло, вытеснениях при нагревании, на химических превращениях под влиянием тихого разряда, диссоциации, в образовании окислов азота при горении и т. д. При слабом напряжении внешней энергии будут преобладать реакции, выделяющие тепло».

А. Л. Потылицын не только сформулировал на основе своих опытных данных это правило, но и вывел целый ряд важных следствий из него, также приписываемых Вант-Гоффу*. Так, в одной из своих работ А. Л. Потылицын писал [3], что при слабом внешнем напряжении преобладают реакции, выделяющие тепло. Они будут следовать правилу наибольшей работы только в том случае, «когда выделяющееся при этом тепло тот час же будет удаляемо, т. е., например, когда химическое превращение будет совершаться при температуре абсолютного нуля».

Точно такие же выводы сделал несколько позднее и Вант-Гофф. Он писал [4]: «Мы определим условия, при которых принцип максимальной работы является точным. Нужно выяснить, в каких условиях какие-либо равновесия полностью смещаются в сторону систем, образующихся с выделением тепла. Мы увидим, что это условие выполняется при абсолютном нуле».

Более подробно условия приложения принципа наибольшей работы были разобраны А. Л. Потылицыным в его других исследованиях [5], где отмечался также и предел распространения подвижного равновесия (т. е. состояния тел при температуре абсолютного нуля):

«Правило наибольшей работы, т. е. теплового максимума есть предельное и частное правило... В противность правилу теплового максимума я утверждаю, что во всякой разнородной среде внешняя энергия стремится к превращению во внутреннюю, производя работу сродства, испарения, плавления и т. п.

В противоположность тому, как при малом содержании внешней энергии господство правила теплового максимума обуславливает выделение большей части химиче-

* Таким образом, действительно А. Л. Потылицын на 4 года раньше чем Вант-Гофф сформулировал в качественном выражении принцип подвижного равновесия. Вант-Гофф дал изложение этого принципа и его количественное выражение — уравнение изохоры лишь в 1884 г., т. е. через четыре года.

ской энергии в виде тепла и в пределе должно привести к тому состоянию покоя, какой предполагается при абсолютном нуле, так при значительном напряжении внешней энергии будет господствовать правило восстановления внутренней и в пределе мы будем иметь полное разложение соединений на элементы или еще на более простые тела, как это наблюдается в атмосфере солнца и некоторых других неподвижных звезд.

При существующих условиях в природе ни тот, ни другой из этих законов не имеет места исключительно, но оба они действуют одновременно в противоположном направлении, следствием чего и является то состояние подвижного равновесия, которое наблюдается всюду в органической и неорганической природе.

Явления распределения будут одним из выражений того же правила подвижного равновесия».

Характерно отметить, что Вант-Гофф дает почти в тех же выражениях, что и А. Л. Потылицын, формулировку состояния равновесия.

«Он (т. е. принцип подвижного равновесия), пишет Вант-Гофф в одной из глав «Очерков» [6], позволяет предвидеть, что при обыкновенных условиях опыта большая часть равновесий будет смещена в сторону тех систем, образование которых сопровождается выделением тепла, и что, следовательно, большая часть превращений, совершающаяся при этих условиях, сопровождается выделением тепла; это, мне кажется, является неоспоримой частью принципа максимальной работы.

Более того, указанный принцип позволяет предвидеть, что при очень высоких температурах большая часть химических равновесий будет смещаться в сторону тех систем, которые образуются с поглощением тепла, и что, следовательно, большая часть превращений, совершающихся при этих условиях, сопровождается поглощением тепла.

Можно было бы говорить тогда, следуя идеям Бертело, о принципе минимальной работы.

Вспомним еще, что принцип подвижного равновесия ставит на одну доску явления химического равновесия и явления физического равновесия... и он охватывает таким образом равновесие вещества во всей его полноте». Или в другом месте «Очерков» [6]:

«Это заключение наряду с приведенным на стр. 149, позволяет предвидеть, что принцип максимальной работы является точным при абсолютном нуле, при этих условиях выделяемая теплота действительно измеряет работу сродства, и, следовательно, знак ее указывает на направление, в котором совершается превращение.

Как только повышается температура, положение вещей сразу меняется: работа сродства представляет собой лишь часть выделяющейся теплоты; сохраняется только равенство знаков обеих величин вплоть до точки перехода, где работа сродства обращается в нуль, чтобы далее приобрести обратный знак. Это изменение знака соответствует изменению направления, в котором будет совершаться превращение: это направление тогда является противоположным тому, которое бы следовало ожидать, учитывая выделяющуюся теплоту.

Таким образом, пользуясь словами Бертело, в точке перехода имеет место переход от принципа максимальной работы к принципу минимальной работы».

Сравнение формулировок А. Л. Потылицына с формулировками этого закона Вант-Гоффа наглядно показывает бесспорный приоритет русского ученого.

Необходимо восстановить историческую правду

Правило Вант-Гоффа должно именоваться впредь правилом Потылицына — Вант-Гоффа.

Ленинград

Поступило
27.II.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Вант-Гофф, Очерки по химической динамике, Химтеоретиздат, М.— Л., 1936, стр. 141.
2. Журн. РФ-ХО, 13, 7, 1881.
3. Журн. РФ-ХО, 16, 560, 1884, протокол заседания Отделения химии Р. Ф. Химического общества от 5 декабря 1880 г.
4. Я. Вант-Гофф, Очерки по химической динамике, Химтеоретиздат, М.— Л., 1936 стр. 149. J. van't Hoff, Etùdes de dynamique chimique, Amst., 1884, стр. 173
5. А. Л. Потылицын, Журн. РФ-ХО, 13, 442, 1881.
6. Я. Вант-Гофф, Очерки по химической динамике, Химтеоретиздат, М.— Л., 1936, стр. 165. J. van't Hoff, Etudes de dynamique chimique, Amst. 1884, стр. 196.

О РОЛИ АТОМА МАГНИЯ ПРИ ТЕМНОВЫХ РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ ФТАЛОЦИАНИНОМ МАГНИЯ И ХЛОРОФИЛЛОМ

В. Ф. Гачковский

Исследованием в вакууме структурных спектров флуоресценции фталоцианина магния и хлорофилла, адсорбированных на MgO, и изменений структуры спектров под влиянием напускания кислорода и различных паров, обнаружено образование комплексов этих пигментов с напускаемыми молекулами O_2, H_2O, C_2H_5OH, $(C_2H_5)_2O$, J_2, NH_3 и др. [1]. Комплексы с кислородом весьма прочны, так как кислород при обезгаживании удаляется труднее, чем другие адденды, а именно при температурах выше 300° C [2]. Связь с аддендами, вероятно, осуществляется по магнию, хотя прямым опытом этого не удалось подтвердить из-за отсутствия флуоресценции у адсорбатов фталоцианина без магния [2].

Если образовавшийся кислородный комплекс привести в соприкосновение с парами ряда указанных водородсодержащих молекул, то происходит в темновых условиях со всеми парами единообразное изменение спектра кислородного комплекса, выражающееся в его мгновенном смещении от 659 к 666 mμ и изменении его строения [3]. В случае паров воды в избытке вслед за этим мгновенным процессом происходит дальнейший сдвиг максимума к 684 mμ*.

Эти наблюдения нами интерпретированы [3] как активация молекулы кислорода в комплексе с образованием связанного с магнием радикала OOH в результате протекания темновой реакции дегидрирования водородсодержащих молекул (H_2O, C_2H_5OH, $(C_2H_5)_2O$ и подобных).

Было замечено различие в скорости протекания данной реакции, зависящее от природы атакующей кислородный комплекс молекулы. Так, молекулярный водород не приводит к изменению спектра, но если уже напущенный водород активировать разрядом, то происходит изменение относительной высоты максимумов спектра кислородного комплекса. Повидимому, здесь наблюдается самая первая стадия зарождения реакции гидрирования кислородного комплекса атакующей его молекулой водорода. В случае эфира вначале образуется аналогичный спектр, в котором постепенно появляется и затем доминирует главный максимум у 666 mμ, характерный для предполагаемого продукта реакции OOH. При впуске этанола и паров воды та же реакция завершается мгновенно. Следует подчеркнуть, что все эти явления происходят от стояния в темноте и отнюдь не вызываются освещением ультрафиолетовой радиацией, применявшейся для возбуждения спектра флуоресценции.

Известно, что комплексы тяжелых металлов оказывают каталитическое действие при окислении кислородом непредельных соединений. Была установлена ранее также каталитическая активность фталоцианина магния при окислении кислородом непредельных масел с образованием перекисей [4] и фталоцианином магния и фталоцианином меди при дегидрировании аскорбиновой кислоты с образованием перекиси водорода [5]. Эти данные нами рассматриваются как убедительное подтверждение данной выше интерпретации изменения спектра кислородного комплекса**.

Вся совокупность изложенных фактов говорит о большой химической активности кислородного комплекса с магнием. Быстро протекающая реакция, с мгновенным изменением спектра флуоресценции комплекса, указывает на большое выделение энергии при переносе атома водорода от окисляемой молекулы к кислородному комплексу, являющемуся активным начальным центром действия.

Активацию молекулы кислорода можно объяснить, если считать согласно химии внутрикомплексных соединений, что в молекулах хлорофилла и фталоцианина магния, атом магния, как координирующий центр этих молекул, находится в состоянии положительно заряженного иона [7].

Соотношение между ионизационными потенциалами атома магния и молекулы кислорода говорит о том, что в данном случае наряду с ионно-дипольным характером связи должна играть роль также и ковалентная связь [7]. Ввиду того что энергия

* Этот сдвиг не вызван гидратированием MgO, как показал дополнительный опыт с адсорбатами тех же пигментов на гидрате окиси магния.

** Каталитическое окисляющее действие хлорофилла на непредельные соединения, выявленное в данной работе, не было обнаружено Франком [6], очевидно, благодаря меньшей чувствительности метода.

ионизации для положительного иона магния больше, чем для атома магния, степень перетягивания электронного облака к иону магния от аддeнда, в частности, от молекулы кислорода, соответственно увеличивается, приводя к усилению ковалентности связи между ними*. В силу этого обстоятельства атом кислорода аддeнда, непосредственно связанный с положительным ионом магния, приобретает положительный заряд. Надо считать, что такое состояние достигается путем оттяжки к иону магния одного из двух *p*-электронов атома кислорода аддeнда (в наших опытах: воды, этанола, диэтилового эфира и др. [1, 2, 8].

Таким образом, в результате координативной связи одного из атомов молекулы кислорода, оказавшегося в сфере действия иона магния молекулы фталоцианина магния или хлорофилла, этот атом кислорода приобретает в известной мере свойства трехвалентного положительного иона. Целый ряд химических соединений, хорошо изученных к настоящему времени, в которых атом кислорода играет роль трехвалентного положительного иона, говорит в пользу такого объяснения наблюдаемых в наших опытах явлений.

Высокая реакционная способность такого иона-акцептора атома водорода своей большой энергией сродства к электрону облегчает и делает возможным темновое протекание реакции.

Присоединение атома водорода к кислородному комплексу фталоцианина магния или хлорофилла надо считать, по общепринятым представлениям [9], состоящим из двух этапов: первого этапа — отрыва электрона от молекулы, и второго, последующего этапа — отщепления от нее протона. Известно, что эти два этапа следуют один за другим так быстро, что мы не в состоянии в наших условиях их расчленить и воспринимаем все явления как единый процесс переноса атома водорода.

Механизм первичного акта окислительно-восстановительной реакции тогда, правда, весьма схематически и приближенно может быть изображен следующим образом**

Изменение спектра флуоресценции, соответствующее началу взаимодействия кислородного комплекса с атакующей его молекулой-донором атома водорода, наблюдаемое нами в случаях с молекулами водорода и диэтилового эфира, заставляет предположить существование предреакционного этапа реакции и дает возможность объяснить этот этап той или иной степенью поляризации донора, зависящей от свойств последнего и возникающей в результате начального взаимодействия его с активированной молекулой кислорода кислородного комплекса. Такая поляризация естественно должна вызвать возмущение колебательных состояний, что и наблюдается на опыте в виде увеличения второго максимума спектра.

Индивидуальные качества молекулы воды, как донора атома водорода, отличают ее, как мы видели [3], от других молекул тем, что мгновенная темновая реакция окисления воды на этом не заканчивается, а переходит во вторую уже замедленную стадию реакции, ведущую в итоге к присоединению к кислородному комплексу второго

---

* Ковалентный характер возникающих в этих случаях побочных связей ясно иллюстрируется нашими опытами с хлорофиллом. Как уже говорилось [8], термическая обработка адсорбата хлорофилла в вакууме приводит к образованию полуизолированной двойной связи в IV пиррольном ядре молекулы. Это связано с отщеплением атомов водорода в положениях 7 и 8. Сохранение в этих условиях связей аддендов (H_2O, O_2, C_2H_5OH и др.) с магнием, о наличии которых можно судить по спектру флуоресценции, свидетельствует о большой прочности данных координативных связей, близких по порядку величины прочности C — H-связям, т. е. 85 ккал.

** Для упрощения на схеме не показан ионно-дипольный характер связи, существующий наряду с ковалентным. Остается в стороне также вопрос о реакциях присоединения, происходящих со вторым атомом молекулы кислорода, протекание которых, повидимому, не сопровождается изменением спектра флуоресценции.

атома водорода. Образование перекисного соединения в этом случае надо предполагать протекающим по аналогичной схеме.

Обобщая исследованный здесь конкретный случай, можно предположить, что если в данном случае активатором молекулы кислорода является центральный атом магния, то в общем случае при окислительно-восстановительных реакциях эту роль может выполнять любая другая система, способная в какой-либо степени привести один из атомов молекулы кислорода в состояние трехвалентного положительного иона.

Эта концепция, нам кажется, может объяснить начало зарождения также и цепных окислительных реакций.

Результаты данной работы дают новую возможность истолкования механизма протекания окислительно-восстановительных реакций в процессе фотосинтеза.

Академия Наук СССР
Институт биохимии им. А. Н. Баха
Москва

Поступила
8.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Гачковский, ДАН, **73**, 963, 1950.
2. В. Ф. Гачковский, ДАН, **71**, 509, 1940.
3. В. Ф. Гачковский, ДАН, 82, 739, 1952.
4. Tsunoda Yoshikazu, Science (Japan), **13**, 129, 1943.
5. А. А. Красновский и Г. П. Брин, ДАН, **53**, 447, 1946.
6. Franke, Liebigs Ann., **498**, 129, 1932.
7. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, 1951, стр. 85 и 283.
8. В. Ф. Гачковский, ДАН, **75**, 407, 1950.
9. Lewis, Lipkin. Journ. Amer. Chem. Soc., **64**, 2801, 1942; Lewis, Bigeleisen, там же, **65**, 520, 1144, 2419, 2424, 1943.

Академик

ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ КИСТЯКОВСКИЙ

Некролог

19 октября 1952 года после продолжительной болезни на 88-м году своей жизни скончался выдающийся ученый нашей страны, один из крупнейших деятелей физической химии академик Владимир Александрович Кистяковский. В лице В. А. Кистяковского отечественная наука понесла большую потерю.

Научная деятельность В. А. Кистяковского насыщена богатым содержанием. Смелый экспериментатор, создатель передовых для своего времени оригинальных представлений и широких обобщений в науке — В. А. Кистяковский своими научными трудами деятельно участвовал в развитии ряда ее разделов. Наряду с этим он был замечательным пропагандистом идей этой науки в кругах ученых других специальностей и практических деятелей в разных областях народного хозяйства.

Научная деятельность В. А. Кистяковского началась в стенах химической лаборатории Петербургского университета, где еще студентом — в 1888 г. им под руководством М. Д. Львова, ученого из школы А. М. Бутлерова и Н. А. Меншуткина, было выполнено исследование действия мышьяковой кислоты на изобутилен и амилен, опубликованное в 1889 г. в журнале Русского физико-химического общества.

Впоследствии В. А. Кистяковский перешел в область физической химии и уже в 1889 г. при Петербургском университете защитил диссертацию на степень кандидата физико-математических наук на тему: «Гипотеза электролитической диссоциации».

В дальнейшем В. А. Кистяковский провел цикл физико-химических и электрохимических работ по двойным и комплексным солям, явившихся существенным вкладом в науку о растворах электролитов, расширивших представления о природе двойных и комплексных солей. Использовав методы электропроводности, чисел переноса, криоскопии, В. А. Кистяковский выявил признаки отличия простых и комплексных ионов и предсказал существование комплексных катионов в растворе, открытых на девять лет позже.

В связи с этими работами В. А. Кистяковский первый указал на возможность образования ионных оболочек, выявив тем самым природу ионных гидратов. Он полагал, что молекулы и ионы в водных растворах окружаются сферическими слоями из молекул воды; с этим В. А. Кистяковский связывал тепловой эффект растворения.

К этому же приблизительно времени (1890—1898 гг.) относится получившая широкую известность обширная группа работ В. А. Кистяковского в области кинетики химических превращений в растворах. Исследования В. А. Кистяковского о сумме констант скоростей противоположных реакций, а также о закономерностях кинетики этерификации являются классическими.

Широкий диапазон интересов В. А. Кистяковского нашел отражение в его исследованиях в области химического действия света.

Целый ряд исследований выполнен В. А. Кистяковским в связи с выяснением соотношений между действием внешних сил на поверхность жидкости и упругостью ее пара. При решении этой задачи им был выбран

значительно более общий термодинамический путь, нежели это имело место при выводе известной формулы о зависимости упругости пара от кривизны поверхности жидкости Томсона, являющейся частным случаем более общей закономерности, установленной В. А. Кистяковским.

С вопросами усовершенствования методики измерения капиллярного подъема жидкостей связано начало обширной серии работ по ассоциации молекул в жидкостях.

В результате исследования поведения жидкостей при температурах их кипения В. А. Кистяковскому удалось установить важное соотношение между поверхностным натяжением, температурой кипения и молекулярным весом, получившее наименование правила Кистяковского.

Термодинамические исследования свойств жидкостей привели В. А. Кистяковского к установлению ряда существенных зависимостей между коэффициентом сжимаемости жидкости и внутренним давлением, между теплотой плавления и числом атомов в молекуле, между молекулярной теплотой испарения и объемом пара при температуре кипения.

Вычисленные из последней формулы молекулярные теплоты испарения неона и аргона совпали с точностью до десятых процента с экспериментально определенными позднее Камерлинг — Оннесом.

В основу выдвинутой В. А. Кистяковским рациональной классификации жидкостей была положена установленная им периодическая зависимость степени ассоциации элементов в жидком состоянии от их положения в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Особенно велик вклад В. А. Кистяковского в электрохимию как в отношении методов исследования, так и в области теории этой науки.

Если первые упомянутые выше работы В. А. Кистяковского в этой области относились к электрохимии растворов, то начиная с 1907 г. основное внимание этого выдающегося исследователя сосредотачивается на явлениях, протекающих на электродах гальванических элементов и различного типа электролитических ячеек. С предельной четкостью Владимир Александрович сформулировал положение о разнообразии электрохимических реакций, способных протекать на электроде из одного и того же металла и характеризующихся различными значениями электродных потенциалов. Составленная В. А. Кистяковским полная таблица электродных реакций в течение многих лет широко использовалась теоретиками и практиками в области электрохимии.

Создание представлений о многообразии типов электрохимического взаимодействия металлов со средой, возникших на основе собственных, В. А. Кистяковского, обширных исследований поведения магниевых, алюминиевых, железных, хромовых и других электродов, явилось серьезным этапом в развитии теории электродных процессов. В. А. Кистяковский и здесь проявил дух новатора, не побоявшегося пойти против рутинных представлений о единственно возможном типе реакции на электроде.

Объединенные в докторской диссертации, тщательно выполненные исследования В. А. Кистяковского в области электрохимических реакций служили для молодых электрохимиков образцом работ, определяющих решительные качественные сдвиги в развитии науки, однако требующих для своего осуществления накопления больших знаний, приложения многих усилий и творческого духа исследователя.

Еще в своих ранних исследованиях В. А. Кистяковский выявил значение невидимых пленок окисла в характеристике пассивного состояния магния; позднее он объяснил процесс на магниевом электроде, как процесс образования гидрата окиси магния и распространил это представление на железо, хром, алюминий и некоторые другие металлы.

Изучение электролитического поведения подобных металлических электродов и выявившаяся роль тончайших пленок «коллоидных размеров» в характеристике их свойств привели В. А. Кистяковского к обобщающему заключению о том, что явления пассивности, коррозии металлов, электро-



В. А. КИСТЯКОВСКИЙ

(1865 — 1952)

кристаллизации и ряд других не могут быть только объектами коллоидной химии или электрохимии в отдельности, а должны изучаться в рамках обособленной области химической науки — коллоидо-электрохимии.

С 1909 г. В. А. Кистяковский стал широко развивать пленочную (фильмовую) теорию пассивности металлов. В дальнейшем он высказал предположение о том, что железо и другие металлы уже при простом соприкосновении с воздухом покрываются тонкой, пассивирующей их пленкой окисла.

Высказанные В. А. Кистяковским взгляды, включавшие, наряду с представлениями о пассивирующем окисном покрове «коллоидного» типа, электрохимические характеристики свойств пленки, определили то положение, что фильмовая теория пассивности оказалась крупным оригинальным вкладом в науку об электродных процессах и явилась основанием для развития современного учения о коррозии металлов.

С поражающей настойчивостью в течение нескольких десятков лет В. А. Кистяковский, вопреки мнению многих ученых, поддерживал свою точку зрения на природу пассивности. Эта настойчивость вполне оправдалась результатами исследования природы поверхностных слоев на металлах новыми оптическими методами — методом электронографии и др.

С большим удовлетворением следует отметить, что современный анализ вопроса о пассивирующих пленках, даже в своих деталях, согласуется со взглядами В. А. Кистяковского, высказанными им более сорока лет назад и неуклонно развивавшимися им до последнего времени.

На базе пленочных представлений о пассивности металлов В. А. Кистяковский развил фильмовую теорию коррозии металлов, получившую широкое применение в работах советских исследователей. В основе фильмовой теории лежит представление об изменениях в природе и в степени пористости пленки, обуславливающих протекание коррозионных процессов. При этом В. А. Кистяковский первый стал рассматривать металл, покрытый окисной пленкой, как кислородный электрод.

К вопросам пассивности тесно примыкают исследования В. А. Кистяковского о влиянии движения металла, погруженного в электролит, на его потенциал и химические свойства. Объяснение этих явлений, названных В. А. Кистяковским мотохимическими и мотоэлектрическими, также опирается на пленочные представления; в основе их лежит идея об изменении характера электрохимического процесса на измененной под действием окислителя пленке движущегося электрода.

Исследования в области мотоэлектрических явлений в стадии их практического использования для оценки пассивного состояния металлов увлекали В. А. Кистяковского до самых последних дней его жизни.

Существенное развитие за последние двадцать лет получило направление работ В. А. Кистяковского в области исследования процессов электроосаждения металлов. Придавая большое значение кристаллизационной стороне явления, В. А. Кистяковский предложил рациональный термин — «электрокристаллизация металлов», получивший теперь всеобщее распространение.

Исключительно велика роль В. А. Кистяковского, как педагога. Его деятельность на этом поприще началась в 1896 г. в Петербургском университете, где он первым в России начал читать новый курс электрохимии. В 1903 г. В. А. Кистяковский создает во вновь основанном Петербурском Политехническом институте одну из самых передовых кафедр физической химии и электрохимии, при которой организует большую самостоятельную лабораторию по физической химии и электрохимии.

Многие поколения химиков, металлургов и инженеров других специальностей сохранили в памяти блестящие по форме, содержательные, сопровождавшиеся многочисленными демонстрациями лекции своего учителя по физической химии и электрохимии, будившие мысль слушателей.

Свой богатый опыт преподавания в области физической химии и электрохимии В. А. Кистяковский обобщил в соответствующих учебниках. Курс «Электрохимии» являлся первым полным русским учебником по этой дисциплине.

Одним из первых В. А. Кистяковский начал читать курс «Коллоидной химии», привлекавший широкий круг слушателей из научных кругов. В увлекательных лекциях В. А. Кистяковский раскрывал значение новой тогда науки и содействовал развитию исследований в этой области.

Велики заслуги В. А. Кистяковского как пропагандиста научных идей, увлекавших его на различных этапах научного творчества. Его замечательные доклады и речи о значении теории электролитической диссоциации сыграли огромную роль в быстром распространении этой теории в кругах химиков того времени. С еще большей убежденностью распространял В. А. Кистяковский свои воззрения на природу электродных процессов.

Всем нам памятны его увлекательные доклады о фильмовой теории пассивности и коррозии, состоявшиеся на организованных им первых двух Всесоюзных конференциях по коррозии металлов.

Высокая научная ценность работ В. А. Кистяковского была отмечена в 1919 г. избранием его действительным членом Советской Всеукраинской Академии Наук, в 1925 г.— членом-корреспондентом и в 1929 г.— действительным членом Академии Наук СССР. В следующем году он организовал при Отделении химических наук АН СССР Коллоидо-электрохимическую лабораторию, преобразованную в 1935 г. в Коллоидо-электрохимический институт и позже — в Институт физической химии.

Параллельно с этим В. А. Кистяковский уделял много внимания и сил делу борьбы с коррозией металлов. Им были организованы две конференции и Всесоюзное совещание по вопросам коррозии и борьбы с ней. Руководящие доклады ученых, обмен мнениями, консультации на этих конференциях явились сильным толчком для развития в СССР исследовательской работы по коррозии металлов и технических мероприятий по борьбе с нею.

Правительство СССР высоко оценило труды В. А. Кистяковского, наградив его двумя орденами Ленина и медалями.

Более чем полувековая научно-педагогическая и организационная деятельность В. А. Кистяковского обогатила химическую науку многочисленными открытиями и обобщениями, привела к широкому распространению новых идей передовой науки, воспитала кадры научных деятелей и инженеров, обеспечила организацию необходимейших научно-исследовательских учреждений.

Почти сто его личных научных трудов и около двадцати научно-популярных статей, сотни исследований его учеников и сотрудников, работами которых В. А. Кистяковский руководил, представляют ценнейший вклад в химическую науку. Личные работы В. А. Кистяковского в области физической химии и электрохимии являются образцами классических работ и до сих пор служат источником новых идей для ученых, работающих в указанных отраслях научного знания.

Напряженная научная, педагогическая, организаторская работа выдающегося русского физико-химика В. А. Кистяковского, свыше шестидесяти лет жизни отдавшего своей любимой науке, прервалась в преклонном возрасте.

Неизменное внимание к работам своих учеников, также как живой интерес к вопросам развития всей советской физической химии, проявлявшиеся В. А. Кистяковским до самых последних дней его жизни, являются ярким свидетельством непреклонного духа этого истинного ученого, светлый образ которого навсегда сохранится в сердцах всех советских ученых-химиков.

К. М. Горбунова

О МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВЛЕННЫХ СТЕКОЛ

В. Т. Славянский

Знание абсолютных значений вязкости расплавленных стекол необходимо для технологических процессов варки стекла и выработки из него различных изделий.

Между тем используемые в настоящее время методики определения вязкости расплавленных стекол при различных температурах не дают возможности получить достаточно достоверные данные; данные различных авторов сильно отличаются друг от друга. Иллюстрацией этого может служить сравнение данных различных авторов по определению вязкости стекла, соответствующего составу $Na_2O \cdot 2SiO_2$ [1—5], и данных о вязкости расплавленного борного ангидрида ([6—8] (табл. 1).

Следует отметить удовлетворительное совпадение данных Лилли [2], М. М. Скорнякова [1] и Гейдкампа и Энделя [5]. Что касается измерений Бабкока [4] и особенно Престона [3], то их данные расходятся с измерениями других авторов и требуют проверки.

В определениях вязкости расплавленного борного ангидрида, выполненных М. П. Воларовичем [6], Арндтом [7] и Парксом и Спотом [8], также наблюдаются значительные расхождения.

Имеющиеся в распоряжении автора данные по вязкости расплавленных оптических стекол, полученные различными исследователями в заводских лабораториях, также показывают большие расхождения для вязкости одних и тех же марок стекол.

Таблица 1

Вязкость стеклообразных $Na_2O \cdot 2SiO_2$ и B_2O_3 по измерениям разных авторов (интерполированные значения)

Вещество	Температура в °C												Автор
	1400	1300	1200	1100	1000	950	900	850	800	750	700	650	
$Na_2O \cdot 2SiO_2$	36	72	157	383	1190	2070	4950	10000	27300	—			Скорняков [1]
	32	69	154	374	1140	2200	5000	10600					Лилли [2]
	21	35	80	176	650	1200	2800	—		—			Престон [3]
		102	214	530	1400	2800	5400	11600					Бабкок [4]
	39	74	180	400	1540								Гейдкамп и Эндель [5]
B_2O_3				82	126	166	188	244	338	438	840	1345	М. П. Воларович [6]
				49	74	96	116	172	276	436			Арндт [7]

Все это заставило тщательно экспериментально исследовать существующие методы определения вязкости и попытаться разработать методику, дающую более надежные определения значений вязкости расплавленных стекол при разных температурах. С этой целью была использована методика измерения вязкости при помощи торзионного вискозиметра, разработанного по идеям академика И. В. Гребенщикова [10]. Вискозиметр

был предварительно проградуирован по растворам канифоли в трансформаторном масле, вязкость которых специально определялась по Стоксу.

Ниже приводится краткое описание вискозиметра и принципа его действия.

Схема вискозиметра изображена на рис. 1. Прибор состоит из горизонтального лимба *1*, на котором укреплены три наклонные стойки *2*, несущие в верхней части головку *3* для крепления подвесной системы. Подвесная система состоит из упругой проволоки *4*, стержня с зеркалом *5* и цангой *6*, фарфоровой трубки *7*, укрепленной в цанге *6*, и платинового шарика *8*, приваренного к платиновому стержню, жестко закрепленному в фарфоровой трубке. Подвесная система свободно проходит через отверстие в лимбе и расположена строго в его центре. Шарик подвеса при измерении вязкости погружается в расплавленное стекло, находящееся в платиновом тигле. Платиновый шарик имеет диаметр 15 мм, стержень 3,5 мм; внутренний диаметр тигля 40 мм, высота 50 мм.

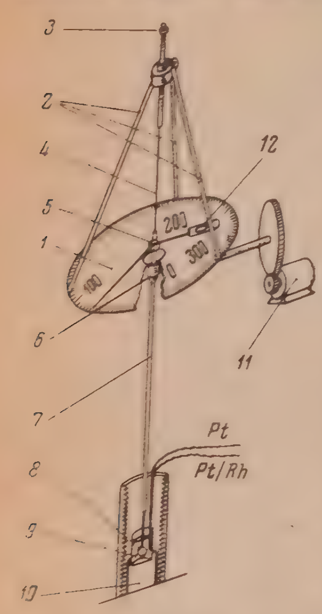


Рис. 1. Принципиальная схема вискозиметра

Уровень стекла в тигле с погруженным в него шариком должен быть расположен на высоте 40 мм от дна тигля.

При помощи мотора через зубчатую и червячную передачу (последняя не изображена на рисунке) лимб вискозиметра приводится во вращение со скоростью в 10 об/мин. Вместе с лимбом с такой же скоростью приводится во вращение и верхняя часть подвеса *3*. Если шарик подвеса находится не в вязкой среде (например, в воздухе), то при вращении лимба шарик будет вращаться, не отставая от вращения верхней части подвеса лимба. Если же шарик подвеса погружен в вязкую жидкость, то при пуске прибора шарик подвеса начнет испытывать торможение, которое поведет к закручиванию стальной упругой проволоки в подвесе. Это закручивание будет наблюдаться до тех пор, пока усилие закручиваемой проволоки не преодолеет вязкое торможение; после этого шарик начнет вращаться с той же скоростью, что и лимб вискозиметра. Угол закручивания подвеса определяется по положению луча от осветителя *12*.

Луч отражается от зеркала *5* на подвесе и попадает в виде изображения светящейся нити лампочки осветителя на шкалу лимба. Для определения угла закручивания делаются два отсчета положения угла на лимбе — один при состоянии покоя прибора и другой при вращении подвеса, когда шарик подвеса погружен в вязкую исследуемую среду. Цена каждого деления лимба 0,5°, погрешность отсчета положения луча при вращающемся лимбе составляет ±0,5°. Угол закручивания прямо пропорционален вязкости исследуемой жидкости.

Подвесные проволоки вискозиметра были предварительно проградуированы по растворам канифоли в трансформаторном масле, вязкость которых специально определялась по скорости падения стальных шариков. Вычисления вязкости производились по формуле Стокса с учетом всех необходимых поправок. Каждая подвесная проволока градуировалась не менее чем при трех вязкостях, интервал значений вязкости градуировочных растворов простирался от 30 до 15 000 пуаз.

Для устойчивого и точного термостатирования печи был использован автоматический потенциометрический регулятор, который при помощи ведущей платино-платинородиевой термопары мог поддерживать температуру печи с колебаниями в пределах 3—4° С. Было установлено, что при частых колебаниях температуры печи в пределах ±5° С температура стекла в тигле практически остается постоянной, что обусловлено тепловой инерцией стекла.

Для нахождения места установки тигля, т. е. области с наименьшим температурным градиентом, было исследовано распределение температуры в жаровом цилиндре печи при термостатировании. Печь имела платиновый нагреватель из проволоки диаметром 0,9 мм, вложенной в пазы винтообразной нарезки внутри жарового цилиндра печи.

С применявшейся печью не удается получить безградиентного пространства. К подобному же заключению приводит исследование температурного градиента внутри расплавленного стекла в платиновом тигле. Наличие этого градиента обусловливает некоторое расхождение между измеренным и истинным значением вязкости стекла.

Для уточнения измерения температуры специальная, предварительно проградуированная платино-платинородиевая термопара погружалась непосредственно в исследуемое стекло на глубину 20 мм при высоте уровня расплавленного стекла от дна 40 мм. Термоэлектродвижущая сила термопары измерялась переносным потенциометром типа ПП с классом точности 0,5. Холодные спаи термопар, как ведущей печь, так и измеряющей температуру стекла, термостатировались при 20 ± 0,05° С.

Для удобства установки печи была сооружена специальная подставка, дающая возможность плавного перемещения печи в трех направлениях пространства.

Несмотря на выполнение всех вышеописанных условий, первые же измерения вязкости одного из образцов оптического боросиликатного стекла, взятые от одного и того же куска, не дали воспроизводимых результатов. Потребовалось значительное число опытов, чтобы установить, что причиной указанных расхождений является изменение состава стекла, происходящее в процессе определения вязкости, вследствие испарения легколетучих компонентов * (табл. 2).

Чтобы избежать значительных изменений состава, необходимы быстрые измерения вязкости при высоких температурах. Были проведены опыты по определению скорости установления равномерной температуры в стекломассе по достижении заданной температуры.

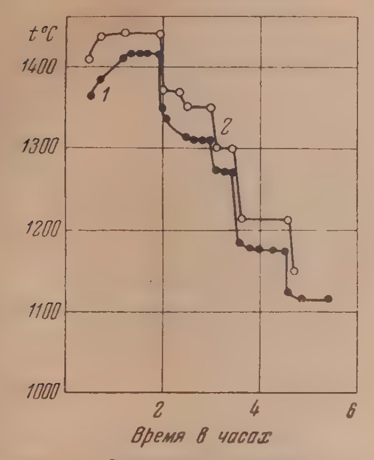


Рис. 2. Скорость выравнивания температуры при определении вязкости стекол. *1* — температура стекла; *2* — температура печи

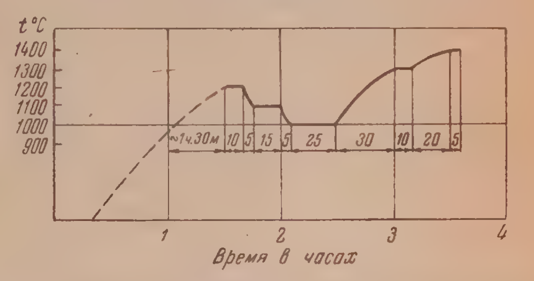


Рис. 3. Пример температурного режима при определении вязкости стекла типа «Крон»

Из кривых рис. 2 видно, с какой скоростью устанавливается постоянное значение температуры стекла. С целью уменьшения влияния летучести стекла в процессе измерения его вязкости был установлен специальный режим, при котором стекло находилось при высоких температурах только минимально необходимое время. Этот режим для стекла типа «Крон» изображен на рис. 3. Используя этот режим, удалось получить вполне воспроизводимые данные не только для стекла одного и того же куска, но и совпадающие данные для стекол одной марки, сваренных на различных заводах. Как видно из рис. 4, значения

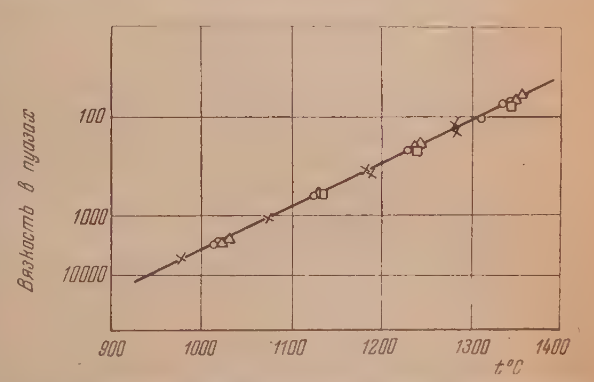


Рис. 4. Вязкость боросиликатного стекла разных варок при измерении в разных опытах. Условная шкала по оси ординат получена методом спрямления по данным М. М. Скорнякова [1] для бисиликата натрия в качестве стандарта. ○ — опыт 32; △ — опыт 33; □ — опыт 34; × — опыт 35

---

* Влияние испарения легколетучих компонентов стекла на данные по вязкости наблюдал в 1933 г. Вадлей [11]. Однако ни Вадлей, ни другие исследователи не учитывали этого влияния.

Таблица 2

Вязкость боросиликатного стекла в зависимости от времени выдерживания при высоких температурах

№ опытов	21	23	20	30
t °C	1360	1378	1360—1410	1378—1330
Время выдержки в минутах	23	100	105 30	100 100
t °C	Вязкость в пуазах			
1400	33	48	50	80
1300	86	118	130	184
1200	206	265	308	460
1100	600	740	1000	1600
1000	2750	3260	4800	8600

вязкости, полученные в разных опытах, хорошо укладываются на одну прямую, с разбросом точек от прямой не более чем на 10°.

На рис. 4 использован метод графического построения, дающий возможность представить температурную зависимость вязкости расплавленных стекол в виде прямых. Этот метод заключается в использовании специальной функциональной шкалы вязкости — Ф-шкалы, для построения

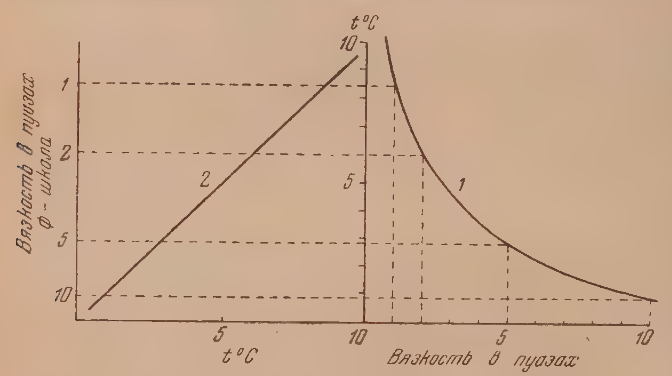


Рис. 5. Вязкость стандартного вещества на графике с равномерными шкалами вязкости и температуры (кривая *1*). Вязкость стандартного вещества на графике с неравномерной Ф-шкалой вязкости на ординате и с равномерной шкалой температур на асбциссе

которой берутся возможно более точные экспериментальные данные по вязкости какого-либо стекла в возможно большем температурном интервале. Такое стекло принимается за стандартное.

Функциональная шкала вязкости строится следующим образом. На графике с температурой на оси ординат и вязкостью на оси абсцисс наносятся точки экспериментальных значений вязкости стандартного стекла и по ним строится кривая температурной зависимости. Далее на ось температур проектируются значения вязкости с этой кривой и таким образом получается неравномерная функциональная шкала вязкости. На новом гра-

фике, на оси абсцисс которого отложена температура, а на оси ординат полученная функциональная шкала вязкости, вязкость стандартного стекла будет представлена прямой, идущей под углом 45°. На рис. 5 показан метод построения функциональной шкалы*. Для всех других стекол, температурная зависимость вязкости которых подчиняется тому же закону, что и вязкость стандартного стекла, на этом графике получаются прямые линии, имеющие разный наклон, расположенные в разных частях графика. В качестве стандартного стекла был взят бисиликат натрия со значениями вязкости, измеренными М. М. Скорняковым.

В дальнейшем при измерении вязкости большого числа стекол было установлено, что на получаемые величины вязкости термическая история стекла и условия его производства никакого влияния не оказывают.

Возникает вопрос, какова может быть величина погрешности измерения при использовании описанной методики? Для определения ее были оценены величины погрешностей при градуировке прибора, при измерении угла закручивания, при измерении температуры.

а) Погрешность при определении вязкости градуировочных жидкостей. Сумма относительных погрешностей измеряемых переменных величин, входящих в формулу Стокса

$$\eta = \frac{2r^2 (d - d_1)\, gt}{9l\left(1 + \frac{2{,}4}{R}\right)\left(1 + \frac{3{,}3}{r}\right)},$$

$\frac{d\eta}{\eta} = 0{,}0162$, т. е. 1,62%. Это значит, что при соблюдении всех необходимых условий определения вязкости по Стоксу расхождения при повторных определениях должны составлять около 1,7%.

б) Погрешность при измерении угла закручивания составляет величину $^1/_2$°. При интервале используемых углов закручивания от 10 до 250° ошибка определения изменяется от 5 до 0,2%.

в) Погрешность при измерении температуры при помощи платино-платинородиевой термопары с переносным потенциометром типа ПП дает относительную ошибку около 1%. Для различных значений вязкости ошибка в измерении температуры в 1% влечет за собой ошибку измерения вязкости от 10 до 30% (для «коротких» стекол).

г) Другие источники ошибок. Одной из частых, но устранимых ошибок при определении вязкости служит недостаточное выравнивание температуры исследуемого стекла во всем объеме. Контролировать выравнивание температуры можно по постоянству величины угла закручивания при данной температуре стекла в термостатируемой печи. Чтобы убедиться в постоянстве угла закручивания, нужно сделать несколько отсчетов с промежутками в 5—8 мин.

Другим источником погрешностей является термическое расширение платинового шарика вискозиметра, которое должно несколько повышать угол закручивания при высоких температурах. В недавно проведенной работе было установлено, что величина погрешности из-за термического расширения платинового шарика, которая может быть учтена, при температуре 1400° достигает 4% **.

Еще одним источником погрешностей служит нецентрированное расположение подвесной системы вискозиметра и наличие вследствие этого эксцентриситета шарика при вращении. При этом будет происходить

* Метод построения Ф-шкалы впервые был предложен Ирани [9], но использован им чрезвычайно ограниченно в пределах одного пуаза (см. также Г. В. Виноградов и А. И. Красильщиков — Атлас номограмм по физической химии ГИТТЛ, 1940).

** Опыты и вычисления по определению погрешности измерения из-за термического расширения платинового шарика были выполнены Н. Г. Гуткиной.

приближение и удаление шарика к стенке тигля, что скажется в различной величине угла закручивания. Нецентрированность шарика вискозиметра мало сказывается на точности при измерениях небольших вязкостей. При измерении вязкости больше 10^4 пуаз величина погрешности может достигать 3—4%. Устранить эту погрешность следует центрированием подвесной системы.

д) Общая величина относительной погрешности при измерении вязкости расплавленных стекол, исключая погрешность измерения температуры и погрешность из-за температурного градиента в стекле, состоит из погрешности при определении вязкости градуировочных жидкостей по Стоксу (1,7%), погрешности при измерении угла закручивания (1%), погрешностей из-за термического расширения платинового шарика, децентричности подвеса, воспроизводимости глубины погружения шарика и т. д., которые приближенно можно оценить в 2%. Сумма погрешностей составляет 4,7%.

Точно учесть все погрешности при измерении вязкости в разных условиях очень трудно. Оценить ошибку измерений удобнее всего по воспроизводимости измерений вязкости, выполненных для одного и того же стекла в нескольких опытах. Величина ошибки измерения вязкости, выраженная в пуазах, будет сильно отличаться при высоких и низких температурах. Для оценки ошибку удобнее выражать в расхождении температур одинаковых вязкостей. Наш опыт работы по вискозиметрии расплавленных стекол с выполнением всех вышеописанных условий показывает, что эти расхождения лежат в пределах 10° С. Сюда входит также и погрешность при измерении температуры.

Выводы

В настоящей работе была поставлена задача уточнения условий измерения вязкости расплавленных стекол с целью получения надежных данных. Эта задача в основном выполнена; найдены условия, позволяющие получать надежные и воспроизводимые данные. Основными условиями являются следующие:

1. Строгое термостатирование печи вискозиметра.

2. Сооружение печи с возможно меньшим температурным градиентом в месте расположения тигля со стеклом.

3. Использование специального температурного режима опыта при определении вязкости расплавленных стекол при разных температурах.

Погрешность измерения вязкости при тщательном соблюдении вышеперечисленных условий не превышает 5%. В эту величину не входят погрешности измерения температуры.

Поступила
24. IX. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Сборник «Физико-химические свойства тройной системы: окись натрия — окись свинца — кремнезем», 1949, Статья М. М. Скорнякова.
2. H. R. Lillie, Journ. Amer. Ceram. Soc., 22, 367, 1939.
3. E. Preston, Journ. Soc. Glass Technol., 22, 45, 1938.
4. C. B. Babcock, Journ. Amer. Ceram. Soc., 17, 329, 1934.
5. G. Heidtkamp, K. Endell, Glastechn. Ber., 3, 89, 1936.
6. М. П. Воларович, Д. М. Толстой, Journ. Soc. Glass Technol., 18, 209, 1934; М. П. Воларович, Р. С. Фридман, Журн. физ. химии, 9, 177, 1937.
7. K. Arndt, Ztschr. f. Elektroch., 13, 578, 1907.
8. G. S. Parks, M. E. Spaugt, Physics, 6, 69, 1935.
9. E. P. Irany, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 2106, 1938; 61, 1734, 1939.
10. И. Э. Франк, Л. Ю. Куртц, Журнал оптико-механической промышленности, № 9, 1935. К. С. Евстропьев, А. С. Горелик, Зав. лаб., № 5, 591, 1937.
11. W. H. Wadleigh, Bureau of Standards, Journ. of Research, 11, 65, 1933.

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЯ ЗА МАЛЫЙ ИНТЕРВАЛ ВРЕМЕНИ

И. Л. Ройх и А. И. Щербак

Одним из нас [1] исследовалась кинетика выделения фотографически активных частиц, испускаемых металлами при атмосферной коррозии. Были получены кривые кинетики для алюминия, магния и цинка за различные интервалы времени. Результат, полученный для алюминия, сравнивался с кривой кинетики, полученной Верноном [2] методом взвешивания. Кривые кинетики выделения частиц и кинетики привеса оксида оказались весьма схожими, и это дало основание заключить, что выделение фотографически активных частиц связано с процессом атмосферной коррозии. На эту связь указывают также температурная зависимость выделения частиц [3] и сравнение полученных данных с результатами Т. Н. Крыловой [4], которая исследовала поляриметрическим методом прирост толщины оксида с увеличением температуры. В обоих случаях эта зависимость оказалась экспоненциальной.

Повидимому, фотографический метод исследования атмосферной коррозии является одним из наиболее чувствительных и не нашел еще себе применения вследствие неразработанности и крайне малой его известности.

В цитированной выше работе [1] метод исследования заключался в том, что под фотопластинкой перемещались свежеприготовленные металлические опилки через определенные промежутки времени, например через каждые 2, 4 часа и т. д. Таким образом, каждое изображение было результатом воздействия активных частиц на эмульсию за 2, 4 часа и т. д.; на основании проведенных опытов были получены соответствующие кривые кинетики. В настоящей работе авторы поставили перед собой задачу исследовать кинетику выделения частиц за сравнительно малый промежуток времени в условиях неизменного состояния металла на протяжении того времени экспозиции, при котором снимается данная точка. Для этого пришлось, разумеется, видоизменить методику.

В предыдущем методе под сравнительно большой по площади фотопластинкой перемещался металл, причем каждое изображение представляло собой результат длительного воздействия частиц со спадающей интенсивностью их потока на протяжении избранного времени экспозиции, так как металл, непрерывно окисляясь, покрывается оксидным слоем. В силу уменьшения интенсивности потока активных частиц мы не фиксировали точно состояния металла в данный момент, а получали усредненный результат за данное время экспозиции — этим и представлялось изображение и, соответственно, каждая экспериментальная точка кривой кинетики.

В настоящей работе под определенным местом фотографической эмульсии состояние металла оставалось неизменным на протяжении всего времени опыта, т. е. интенсивность потока активных частиц сохранялась постоянной. Сущность примененной здесь методики заключается в том, что на протяжении всего времени опыта сравнительно большая поверхность металла перемещается под отдельными узкими полосками фотопластинки, которые расположены на поверхности диска радиально. Зачистка металлической поверхности происходит непрерывно. Такая методика дает

возможность производить измерения кинетики за сравнительно малые промежутки времени. Метод непрерывной зачистки поверхности был впервые применен Г. В. Акимовым и Г. Б. Кларком [5] для измерения потенциала металла без защитной пленки.

Наша конструкция показана на рис. 1. Алюминиевый диск вращается равномерно при помощи зубчатки, насаженной на валик мотора Уорена; зубчатка слегка вонзается в алюминиевый диск и приводит его во вращение. Зачистка осуществляется при помощи стальной щетки, укрепленной

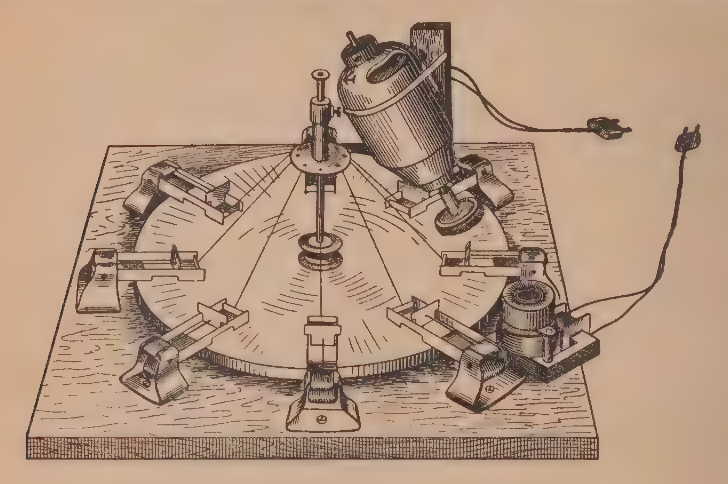


Рис. 1

на валике другого мотора, вращающегося со скоростью 3000 об/мин. Ось этого мотора образует угол в 40—50° с плоскостью диска. На диске расположено 8 пластинок в специально сделанных для данной цели кассетах с целлулоидным дном и окошком. Каждая фотопластинка прижимается к целлулоидному донышку, которое прилегает непосредственно к металлической поверхности. Таким образом, расстояние между металлом и фотопластинкой определяется толщиной целлулоидной пленки, составляющей 0,14 мм. Кассеты вместе с находящимися в них целлулоидными пленками и фотопластинками неподвижны. До пуска в ход все кассеты приподняты над диском при помощи нитей, связанных с насадкой, скользящей по стержню, закрепленному в центре диска перпендикулярно к его плоскости.

Опыт производится следующим образом: пускают в ход диск, затем мотор зачистки, и, наконец, опускают все кассеты с фотопластинками на поверхность диска после одного оборота. Все они попадают на поверхность металла одновременно благодаря действию пружинок, прижимающих кассеты к диску.

Окисление поверхности начинается немедленно после того, как металлическая поверхность уходит из-под зачистки. Алюминиевый диск перемещается под неподвижными фотопластинками, на которых фиксируется изображение, соответствующее той степени окисления, которого достигает металл за время, протекающее от момента ухода из-под зачистки до момента прихода к данной фотопластинке. Время экспозиции за один оборот далеко недостаточно для создания скрытого изображения, однако благодаря тому, что число оборотов может повторяться любое число раз и каждый оборот неизменно повторяет то, что имело место в предшествующем обороте, можно время экспозиции довести до необходимой величины. Общее время экспозиции у нас составляло от 2 до 3 часов. Опыты производились при комнатной температуре (18—20°).

Наибольшее почернение должна дать фотопластинка, ближе всех рас-

положенная к зачистке; каждая следующая фотопластинка будет обладать все меньшим почернением, так как слой окисла со временем возрастает, а число выделяющихся из металла частиц уменьшается. Стало быть, наименьшее почернение должна дать последняя фотопластинка. Каждая из них служит материалом для определения одной экспериментальной точки кривой кинетики. Отметим, что все восемь кусков вырезались из одной фотопластинки.

Скорость вращения диска определяет собой тот интервал времени, в пределах которого происходит исследование кинетики. В нашем опыте

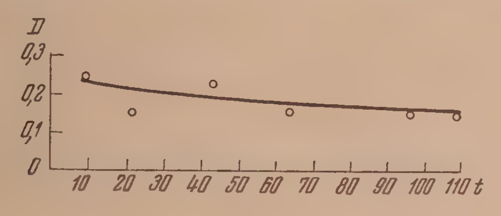


Рис. 2

скорость вращения составляла 0,37 об/мин. Время перемещения металла от зачистки до каждой из фотопластинок измерялось при помощи секундомера: до 1 — 9-й сек.; до 2 — 21-й сек. и т. д. до 8 — 151-й сек.

Все фотопластинки погружались в проявитель, воду и фиксаж и извлекались одновременно при помощи целлулоидного решета. Затем весь материал подвергался фотометрированию.

Рис. 2 представляет одну из полученных кривых кинетики. На оси абсцисс отложено время в секундах, на оси ординат — значения оптической плотности почернения. Как видим, получена кривая кинетики атмосферной коррозии — алюминия за весьма малый интервал времени — 109 сек. Причем первая точка регистрирует состояние через 9 сек. после начала окисления.

Одесский мукомольный институт
имени И. В. Сталина

Поступила
14.X.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Ройх, ДАН СССР, 63, 119, 1948.
2. Цит. по N. Mott, Nature, 145, 792, 1940.
3. И. Л. Ройх и Ф. Е. Мазаев, ДАН СССР, 72, 335, 1950.
4. Т. Н. Крылова, Изв. АН СССР, ОТН, 10, 89, 1938.
5. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд-во АН СССР, 1945.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

XI. ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДОЙ СИСТЕМЫ Pd — H КАК ГИДРИРУЮЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

А. А. Алчуджан

В предыдущих сообщениях [1—4] были описаны результаты изучения влияния предварительной обработки губчатого палладия водородом, бензолом, циклогексаном и азотом на его каталитическую активность в опытах по гидрированию бензола.

Как было установлено, обработка губчатого палладия водородом при определенных условиях приводит к понижению или почти полному уничтожению активности образующейся при этом твердой системы Pd — H. Однако, как было выяснено, активность дезактивированной водородом Pd — H при изменении условий пребывания ее в атмосфере водорода может быть восстановлена. Изменение активности Pd — H было объяснено в общем $\alpha \rightleftarrows \beta$-превращениями в Pd — H.

Интересно было с этой точки зрения изучить также палладиевую чернь. Свежеприготовленная палладиевая чернь продолжительное время не превращается в губчатый палладий с его характерным серым цветом, если не нагревать его длительное время выше 200—220°C. Ниже сообщаются результаты такого изучения.

Действие водорода на каталитическую активность палладиевой черни

Катализатор — палладиевая чернь 0,75 г.

Результаты первой серии опытов представлены на рис. 1. Кривая *I* рис. 1 получена при следующих условиях. 0,75 г палладиевой черни, хранившейся после ее изготовления в течение нескольких месяцев в бюксе (без какой-либо смазки), были загружены в реактор, затем из последнего в течение 3—4 мин. струей водорода был вытеснен воздух, одновременно реактор был опущен в печь при 200°, и тотчас же была впущена струя смеси бензола с водородом и начато гидрирование.

Как видно из кривой *I* рис. 1, только в течение первых 10 мин. наблюдается понижение скорости гидрирования на незначительную величину (всего на 2% при постоянном проценте гидрирования, равном 87). Понижение скорости гидрирования в течение нескольких минут в начале опыта всегда может быть связано с тем, что постоянное соотношение $H_2 : C_6H_6$ за это время еще не установилось в реакторе, так как до впуска смеси водорода с бензолом последний содержит только водород. За эти несколько минут, по мере приближения состава смеси к постоянству, скорость гидрирования должна уменьшаться, что обычно и наблюдается. Таким образом, можно считать, что при гидрировании на совершенно свежей палладиевой черни скорость гидрирования бензола лишь вначале несколько снизилась, а затем в течение 3 час. была почти постоянной. Это постоянство можно объяснить тем, что благодаря большой активности чистой, не содержащей водорода палладиевой черни и большой скорости гидрирования водород расходуется в основном на гидрирование бензола и не успевает растворяться в палладии. В этих условиях неактивная β-фаза Pd — H в заметных количествах не образуется, и поэтому активность палладия не меняется.

Кривая *II* рис. 1 была получена после кривой *I*. В промежутке между получением этих кривых катализатор сохранялся в течение 40 час. в ат-

мосфере водорода. В этом случае в продолжение всего опыта скорость гидрирования не изменялась. Однако активность катализатора оказалась несколько пониженной (83,4%, вместо 87% в предыдущем случае). Такое понижение скорости гидрирования вряд ли можно объяснить процессами рекристаллизации палладия, так как он сохранялся при комнатной температуре. Очевидно, в результате длительного хранения Pd — H в атмосфере водорода образовалось некоторое количество β-фазы Pd — H, что повело к снижению активности катализатора. Повидимому, образовавшаяся β-фаза в условиях гидрирования не разрушается и находится в устойчивом состоянии.

Кривая *III* получена вслед за кривой *II*, после хранения Pd — H в течение 90 час. в атмосфере водорода при комнатной температуре. Актив-

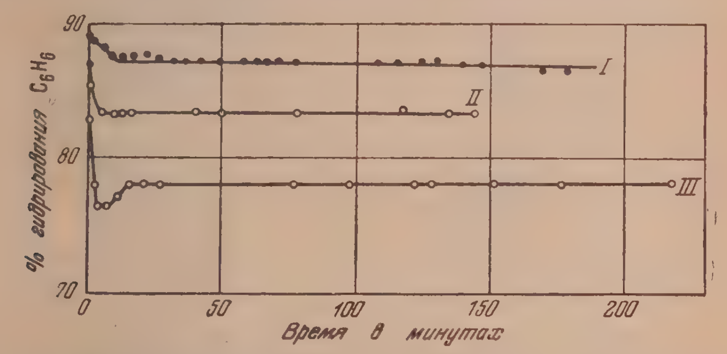


Рис. 1. Изменение каталитической активности палладиевой черни при гидрировании бензола в результате хранения ее в атмосфере водорода. Условия гидрирования: $t = 200°$ C; $v_{H_2} = 1{,}00$ л/час; $p_{C_6H_6} = 0{,}20$ атм

ность катализатора снова оказалась пониженной (78% гидрирования). Это также является следствием образования новых количеств β-фазы Pd—H. Нисходящая часть кривой *III* объясняется нестационарностью соотношения $H_2 : C_6H_6$, как уже было разъяснено при описании кривой *I*. Восходящая ветвь кривой *III* указывает на то, что из всего количества образовавшейся β-фазы Pd — H в условиях гидрирования некоторая часть разрушается. Вследствие этого скорость гидрирования некоторое время растет. Затем длительное время активность Pd — H не изменяется, так как соотношение α — β-фаз Pd — H не меняется.

Следует подчеркнуть, что в аналогичных условиях хранения активность губчатого палладия резко снижалась, чего не наблюдается при палладиевой черни. Повидимому, образованию β-фазы Pd — H благоприятствует приближение палладия к идеальному кристаллическому состоянию. Очевидно, что губчатый палладий в большей степени кристалличен, чем палладиевая чернь. Это обстоятельство ускользало от внимания исследователей, изучавших систему Pd — H. Если принять во внимание это обстоятельство, возможно, станет понятным, почему при изучении равновесия Pd — H — H_2 на диаграмме «давление водорода и концентрация водорода в палладии» в двухфазной области Pd — H у одних исследователей равновесное давление газообразного водорода заметно растет [5, 6], у других — почти горизонтально [7, 8].

Изменения скорости гидрирования бензола с изменением температуры в случае палладиевой черни

Катализатор — палладиевая чернь предыдущего опыта.

При применении губчатого палладия в качестве катализатора на кривой «гидрирования — температура» были найдены «изломы» (рис. 3 в со-

общении [1], рис. 1 и 2 в сообщении [2]), свидетельствующие о наступлении заметных превращений фаз Pd — H. Такие резкие изломы на аналогичной кривой в случае палладиевой черни не наблюдаются. При применении палладиевой черни в качестве катализатора возможно достаточно обратимо вести гидрирование и воспроизвести кривую «%гидрирования — температура» как при постепенном понижении, так и при постепенном повышении температуры. Сказанное иллюстрируется кривой рис. 2.

При получении кривой рис. 2 опыты были начаты при 200° и продолжены в порядке понижения температуры. Переход от одной температуры к другой совершался после того, как убеждались, что при данной температуре достигнуто постоянство скорости гидрирования. Данные, полученные в порядке понижения температуры, отмечены сплошными точками. Когда была достигнута наинизшая температура (100°), мы попытались воспроизвести эту кривую при повышении температуры. Соответствующие величины обозначены кружками. Оказалось, что расхождения в процентах гидрирования при прямом и обратном температурном ходе небольшие, и по этим данным можно было построить одну кривую. На этой кривой никаких явных «изломов» нет. Однако обращает на себя внимание резкое изменение скорости гидрирования при изменении температуры. Мы попытались определить энергию активации гидрирования бензола на этой Pd черни, как это делали раньше [1, 2] в отношении губчатого палладия. При этом опять исходили из того, что скорость гидрирования бензола на палладии примерно подчиняется нулевому порядку [9, 10]. Диаграмма $\lg K - \frac{1}{T}$, построенная по данным рис. 2, приведена на рис. 3.

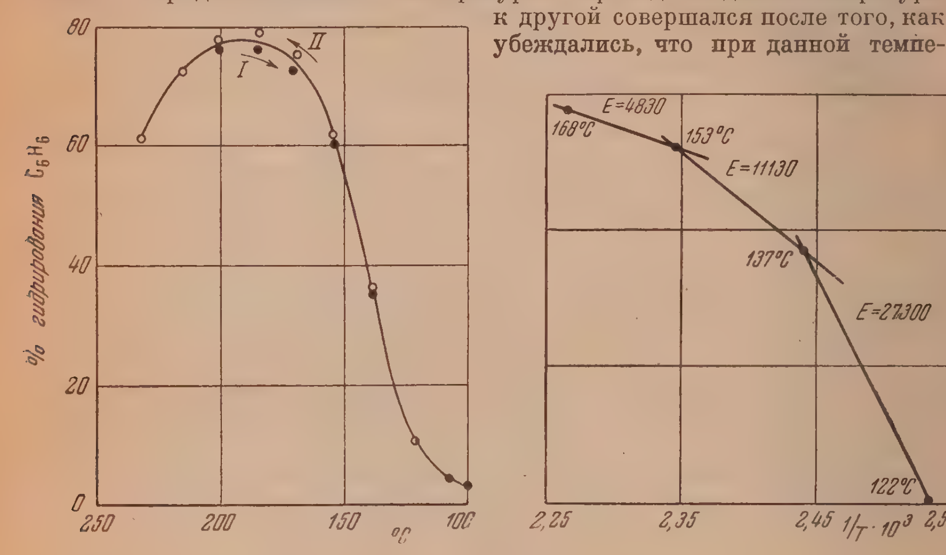


Рис. 2. Кривая зависимости скорости гидрирования бензола от температуры в случае палладиевой черни как катализатора. Условия гидрирования: $v_{H_2} = 1{,}00$ л/час; $p_{C_6H_6} = 0{,}20$ атм

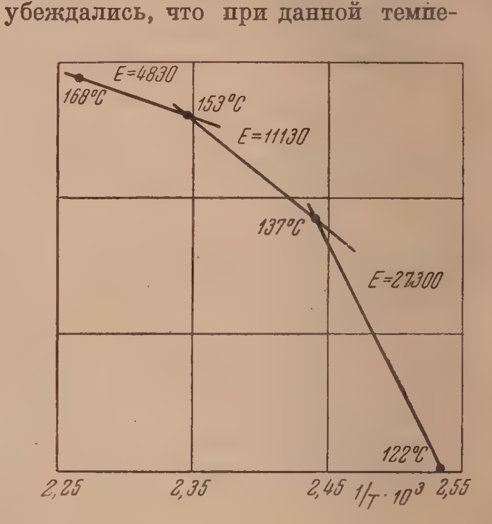


Рис. 3. График $\lg K - \frac{1}{T}$ для реакции гидрирования с палладиевой чернью как катализатором

В то время как в случае губчатого палладия через каждые три точки на диаграмме $\lg K - \frac{1}{T}$, охватывающие изменение температуры в 30° и более, можно было со значительной точностью провести прямую, в случае палладиевой черни этого сделать не удается. Поэтому были построены прямые по двум точкам и подсчитаны энергии активации в узких пределах температур.

В таблице для сопоставления приведены энергии активации для разных образцов губчатого палладия, рассчитанные по прямым, построенным по двум точкам (т. е. для узких областей температур).

Из рассмотрения данных рис. 3 и таблицы видно, что в случае палладиевой черни энергия активации при переходе от одной температуры к другой меняется несравненно резче, чем в случае губчатого палладия. Известно, что растворимость водорода в палладии при понижении температуры растет [11]. При понижении температуры скорость гидрирования и расход водорода на гидрирование уменьшаются, что должно способствовать растворению водорода в палладии. Это приводит к тому, что растворение водорода в палладиевой черни усиливается. Указанное обстоятельство способствует образованию больших количеств β-фазы Pd — H и прогрессивному уменьшению активности катализатора. Поэтому по мере понижения температуры энергия активации должна резко увеличиваться, что и наблюдается на опыте.

Таблица 3

Область температур °C	E кал/моль	
	образец I	образец II
137 — 153	13970	
	(среднее 124000*)	
153 — 168	10830	
130 — 149		14620
		(среднее 14320*)
149 — 168		15690

* Среднее, рассчитанное из графика $\lg K - \frac{1}{T}$.

Снижение каталитической активности палладиевой черни, вызванное растворением водорода, можно наблюдать непосредственно. Это прежде

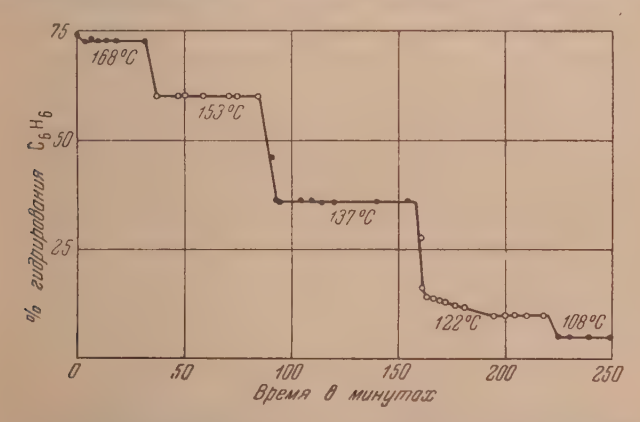


Рис. 4. Изменения скорости гидрирования при переходе от одной температуры к другой (в порядке понижения температуры) при гидрировании бензола на палладиевой черни

всего должно иметь место при низких процентах гидрирования и большей растворимости водорода, достигаемой при низких температурах, что действительно нами наблюдалось при получении кривой рис. 2 в процессе перехода от 137 к 122° (рис. 4).

График рис. 4 показывает изменения скорости гидрирования на палладиевой черни при переходе от высоких температур к низким. Из этого графика видно, что после перехода к 122° скорость гидрирования продолжительное время снижается и лишь затем устанавливается на постоян-

ном уровне, что надо приписать постепенному растворению водорода в палладиевой черни и дезактивации его. При более высоких температурах этого не наблюдается, вероятно, потому, что в этих случаях усиленное растворение происходит в более короткое время — именно в течение 5—10 мин., т. е. за время перехода от одной температуры к другой.

Таким образом, непрерывное и резкое уменьшение энергии активации реакции гидрирования бензола на палладиевой черни при понижении температуры гидрирования нужно объяснить прогрессивным увеличением растворимости водорода в Pd — H, образованием новых количеств β-фазы Pd — H, мало активной в отношении каталитического гидрирования.

В заключение следует обратить внимание на то, что для активной палладиевой черни область максимальных скоростей гидрирования лежит около 190°, в то время как в случае менее активного губчатого палладия эта область лежит при гораздо более высоких температурах.

Выводы

1 Изучены каталитические свойства палладиевой черни в условиях гидрирования бензола и полученные результаты сопоставлены с результатами аналогичного изучения губчатого палладия.

2. Установлено, что на не применявшейся в качестве катализатора свежей палладиевой черни в условиях больших процентов гидрирования в течение всего времени ведения процесса активность катализатора сохраняется практически на постоянном уровне. Это объяснено тем, что водород в основном расходуется на гидрирование и не успевает образовать заметных количеств неактивной β-фазы Pd — H.

3. Показано, что при хранении палладиевой черни в атмосфере водорода при комнатной температуре ее каталитическая активность постепенно снижается, что объяснено медленным образованием β-фазы Pd — H.

4. Обнаружено, что хранение палладиевой черни в атмосфере водорода в течение 40—90 час. не ведет к резкому снижению ее каталитической активности, наблюдаемому в случае губчатого палладия. В связи с этим высказано мнение, что чем совершеннее кристаллическая решетка палладия, тем легче образуется каталитически неактивная β-фаза Pd — H.

5. Выяснено, что для палладиевой черни кривая, выражающая зависимость скорости гидрирования от температуры, практически воспроизводится как в процессе перехода от высоких температур к низким, так и наоборот. Резкого «излома» на этой кривой не обнаружено. Установлено, однако, что энергия активации гидрирования бензола на палладиевой черни по мере понижения температуры непрерывно и резко возрастает в отличие от того, что имело место на палладиевой губке. Это объяснено образованием β-фазы Pd — H при понижении температуры, что отчасти обосновано прямым экспериментом.

6. Обнаружено, что область максимальных скоростей гидрирования лежит около 190°, в то время как в случае менее активного губчатого палладия ей соответствуют более высокие температуры.

При оформлении серии статей, посвященных изучению палладиевых катализаторов, ценную помощь оказала А. П. Алчуджан, за что выражаю ей свою признательность.

Академия Наук СССР
Институт нефти
и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
21.XI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Алчуджан и А. В. Фрост, Журн. физ. химии, 26, 1007, 1952.
2. А. А. Алчуджан и А. В. Фрост, Журн. физ. химии, 26, 1015, 1952.
3. А. А. Алчуджан, Журн. физ. химии, 26, 1591, 1952.
4. А. А. Алчуджан, Журн. физ. химии, 26, 1600, 1952.

5. R. Lambert, S. F. Gates, Proc. Roy. Soc. A, 108, 456, 1925.
6. C. Hoitsema, Zs. phys. Chem., 17, 1, 1895.
7. L. J. Gillespie a. F. P. Hall, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 1207, 1927.
8. H. Bruning, A. Sieverts, Zs. phys. Chem., A, 163, 409, 1933.
9. А. А. Алчуджан, В. Р. Жаркова, А. А. Введенский, А. В. Фрост, Журн. общ. химии, 4, 1170, 1934.
10. В. М. Грязнов, Л. К. Усова, А. В. Фрост, Вестн. Моск. ун-та, № 3, 107, 1948.
11. A. Sieverts, Zs. phys. Chem., 92, 329, 1915.

СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

I. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕПЛОТЫ СОЛЬВАТАЦИИ ОТДЕЛЬНЫХ ИОНОВ И ПРИБЛИЖЕННОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ СОЛЬВАТАЦИИ

К. П. Мищенко

Еще в 1887 г. Д. И. Менделеев основывал свои взгляды на растворы на представлении о взаимодействиях между растворенным веществом и растворителем. В 1891 г. И. А. Каблуков в своей диссертации «Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учением о химическом равновесии» впервые говорил о сольватации ионов в том смысле, в каком мы принимаем этот термин сейчас.

Фаянс (1) связал наблюдаемую на опыте теплоту растворения электролита при бесконечном разведении с энергией решетки растворяемой соли и с теплотами сольватации соответствующих ионов. Сводку огромного фактического материала, подтверждающего реальность ионной сольватации, а также обзор попыток вычисления энергии сольватации ионов можно найти в статьях [2—9] и др.

В широком смысле под «сольватацией» следует понимать всю сумму изменений, вызываемых появлением ионов электролита в растворе. В водных растворах доминирующую роль в случае некоторых однозарядных ионов безусловно играет электростатическое притяжение между ионом и диполем растворителя, вполне удовлетворительно, как будет показано ниже, выражающееся простыми формулами электростатики. Однако одновременно должна происходить деформация диполя и иона, различная для различных ионов и растворителей. Несомненно приходится считаться также и с дисперсионным эффектом. Этот эффект в растворах, содержащих ионы типа JO_3^- или большие органические ионы, повидимому, может даже приводить к ассоциации анионов [10]. Оценка этих взаимодействий пока возможна только в качественной, сугубо ориентировочной форме. Очень сложной и трудно учитываемой является и доля энергетического эффекта, связанная с изменением структуры растворителя под влиянием ионов. Н. К. Воскресенская [11], а также К. П. Мищенко и Ю. Я. Каганович [12] показали, что в ряде случаев, в особенности при изменении свойств растворов с температурой, этот фактор играет существенную, а иногда и ведущую роль.

Современная количественная трактовка явлений сольватации возможна с термодинамической и в простейших случаях с чисто электростатической точек зрения. Термодинамическое рассмотрение процесса сольватации подробно проведено в работе Ланге и К. П. Мищенко [13]. Содержание этой работы кратко изложено в обзоре [9]. Энергии сольватации, получаемые из термохимических данных, по терминологии Ланге и К. П. Мищенко называются «химическими».

Для оценки результатов любого теоретического расчета энергий сольватации необходимо иметь достаточно надежный ряд теплот или энергий сольватации отдельных ионов, опирающийся на экспериментальные данные. К сожалению, имеющиеся данные не подвергались критическому пересмотру с 1933 г., когда Бернал и Фоулер [14] построили для некоторых ионов ряд, основанный отчасти на устаревших, отчасти на недостаточно требовательно отобранных термохимических величинах и на допущении равенства теплот сольватации ионов K^+ и F^-. Как будет показано ниже,

последнее допущение безусловно неверно. Все последующие авторы использовали этот ряд. Единственным исключением пока являются многочисленные работы К. Б. Яцимирского [23], в которых использована система разделения теплот гидратации между отдельными ионами, предложенная нами в 1947 г. [52] и подробно обосновываемая в этой статье. Задачей нашей работы является, во-первых, критический отбор опытных данных по теплотам растворения и энергиям решеток электролитов и вычисление наиболее вероятных значений химических теплот сольватации этих электролитов; во-вторых, введение и обоснование наиболее оправданного метода разделения этих теплот между отдельными ионами; наконец, в этой работе вводятся некоторые простейшие представления о строении сольватных оболочек ионов и показывается, что при помощи очень простых расчетов, основанных на немногих допущениях, можно получить совпадение с опытом лучшее, чем у ряда авторов, пользовавшихся весьма сложными представлениями и методами расчета.

Наиболее надежные значения химических теплот сольватации электролитов

В табл. 1 приведены критически отобранные значения энергий решеток ряда солей, а также теплоты растворения этих электролитов при бесконечном или достаточно большом разведении. Некоторые из последних являются результатом новых измерений автора и его сотрудников.

Наиболее надежны термохимические данные для галоидных солей щелочных металлов. Значительно меньше точность данных для остальных солей. Это объясняется в первую очередь недостаточной достоверностью энергий решеток, а для некоторых солей и отсутствием измерений теплот растворения в зоне очень больших разведений. Так как первая теплота растворения ΔH_0 является разностью двух величин $U_{\text{реш.}}$ и химической теплоты сольватации аниона и катиона $\Delta H_h^{\mp}$, достигающих значений в сотни б. калорий, а сама имеет порядок в несколько ккал., редко достигая нескольких десятков ккал., то главным виновником ошибок в значениях $\Delta H_h^{\mp}$ является энергия решетки $U_{\text{реш.}}$. В то время как при измерениях ΔH_0 мы в современных условиях можем считаться с ошибками порядка от 0,1 до 0,5% (в худшем случае), энергии решеток, к сожалению, содержат ошибки порядка 1,5—2% и больше. В случае нитратов, и особенно сульфатов, эти ошибки, несомненно, значительно больше.

Кроме того, сама величина $U_{\text{реш.}}$ термодинамически при 25° не является строго определенной: в термохимический цикл, применяемый для ее вычисления, входит ряд эффектов, причем некоторые из них — теплота растворения, теплота сублимации — являются изменениями энтальпии, другие же (энергия ионизации и сродство к электрону) — изменениями свободной энергии. Поэтому $U_{\text{реш.}}$, строго говоря, представляет собой нечто «промежуточное» между изменением энтальпии и изменением свободной энергии, что накладывает подобную же неопределенность и на вычисляемую химическую теплоту сольватации $\Delta H_h^{\mp}$. На это обстоятельство мы обращали внимание давно, а в последнее время ту же мысль высказал В. А. Плесков [8]. Во всяком случае приведенные в табл. 1 значения $\Delta H_h^{\mp}$ несомненно могут для многих электролитов содержать ошибки более 2%. Для галоидных солей щелочных металлов среднюю ошибку можно оценить в 1—2%. Отдельные замечания сделаны в примечаниях к таблице.

Энергии решеток мы частично заимствовали из сводки А. Ф. Капустинского [15]; частично критически отобрали более старые данные. Для некоторых солей энергии решеток вычислены нами на основании термохимических данных, опубликованных К. Б. Яцимирским [16] и А. Ф. Капустинским и К. Б. Яцимирским [17]. Вграе 6 табл. 1 для сопоставления мы приводим ранее принимавшиеся значения (Бернал и Фовлер). Мы

Таблица 1

Наиболее надежные в 1952 г. энергии решеток солей, теплоты растворения при больших или бесконечных разведениях и найденные из них $\Delta H_h^{\pm}$. Для сравнения даны $\Delta H_h^{\pm}$ Бернала и Фоулера (1933)

Соль	Энергия решетки $U_{реш.}$ ккал/моль	Теплота растворения ΔH_m ккал/моль	N молей H_2O на моль соли	Химические теплоты сольватации $-\Delta H_h^{\pm}$ Автор	Химические теплоты сольватации $-\Delta H_h^{\pm}$ Б. и Ф.	Различие в % Б. и Ф. и М.
LiF	238,9 (К.)	+ 1,04	∞	238	233	— 2,1
LiCl	192,1 (К.)	— 8,76	∞	201	201	0,0
LiBr	181,9 (К.)	—11,72	∞	194	193	— 0,5
LiJ	169,5 (К.)	—14,76	∞	184	183	— 0,5
NaF	213,8 (К.)	+ 0,6	∞	213	211	— 0,9
NaCl	179,2 (К.)	+ 1,16	∞	178	179	+ 0,6
NaBr	170,5 (К.)	+ 0,2	∞	170	171	+ 0,6
NaJ	159,6 (К.)	— 1,3	∞	161	161	0,0
KF	189,2 (К.)	— 4,24	∞	193	191	— 1,0
KCl	163,2 (К.)	+ 4,29 (М.)	∞	159	159	0,0
KBr	156,6 (К.)	+ 4,91	∞	152	151	— 0,7
KJ	147,8 (К.)	+ 4,98	∞	143	141	— 1,4
RbF	180,6 (К.)	— 5,80	∞	186	184	— 1,1
RbCl	157,7 (К.)	+ 4,5	∞	153	152	— 0,7
RbBr	151,3 (К.)	+ 5,96	∞	145	144	— 0,7
RbJ	143,0 (К.)	+ 6,5	∞	137	134	— 2,2
CsF	171,6 (К.)	— 8,37	∞	180	177	— 1,7
CsCl	147,7 (К.)	+ 4,75	∞	143	145	+ 1,3
CsBr	142,3 (К.)	+ 6,73	∞	136	137	+ 0,7
CsJ	134,9 (К.)	+ 8,25	∞	127	127	0,0
NH_4Cl	161,6 (Б.)	+ 3,53 (М. и П.)	∞	158	(152)	— 3,8
NH_4Br	154,0 (Б.)	+ 4,45 (18°)	200	150	(144)	— 4,0
NH_4J	145,5 (Б.)	+ 3,56 (18°)	200	142	(134)	— 5,7
AgCl	205 (Г. и Г.)	+15,98 (Л. и Ф.)	∞	189	227	+16,5
AgJ	199 (Г. и Г.)	+26,71 (Л. и Ш.)	∞	172	209	+18,0
TlCl	170 (Мей.)	+10,66 (20°)	15000	159	172	+ 8,1
$NaNO_3$	176 (Я.)	+ 5,08 (18°)	6400	171	—	—
KNO_3	159 (Я.)	+ 8,38	∞	151	—	—
$RbNO_3$	152 (Я.)	+ 9,04 (18°)	6400	143	—	—
$CsNO_3$	146 (Я.)	+ 9,90 (18°)	6400	136	—	—
K_2SO_4	407 (Я.)	+ 5,68 (М. и Пр.)	∞	401	—	—
$(NH_4)_2SO_4$	394 (Я.)	+ 2,75 (18°)	∞	391	—	—
NaCNS	172 (Я.)	+ 1,65	200	170	—	—
KCNS	157 (Я.)	+ 5,79	200	151	—	—
$KMnO_4$	140 (Я. и Б.)	+10,62 (20°)	3900	129	—	—
HCOOK	174 (Я. и Б.)	+ 0,66 (18°)	320	173	—	—
$KClO_4$	142 (Я. и Б.)	+12,11 (18°)	1800	130	—	—
NaOH	205 (Я. и Б.)	—10,18 (18°)	∞	215	—	
KOH	182 (Я. и Б.)	—12,91 (18°)	∞	195		
$MgCl_2$	597 (Г. и Г.)	—38,29 (М. и К.)	∞	635	620	—2,4
$MgBr_2$	567 (Г. и Г.)	—43,67 (18°)	∞	611	604	—1,1
MgJ_2	540 (Г. и Г.)	—50,17 (18°)	∞	590	584	—1,0
$CaCl_2$	513 (Г. и Г.)	—19,52 (М. и К.)	∞	533	540	+1,3
$CaBr_2$	484 (Г. и Г.)	—24,86 (18°)	∞	509	524	+2,95
CaJ_2	459 (Г. и Г.)	—28,00 (18°)	∞	487	504	+3,5
$Ca(NO_3)_2$	517 (Г. и Г.)	— 4,08 (18°)	∞	521	—	—
$CaSO_4$	614 (Г. и Г.)	— 5,14 (18°)	∞	619	—	—
$Sr(NO_3)_2$	487 (Г. и Г.)	+ 4,78 (18°)	∞	482	—	—
$SrSO_4$	581 (Г. и Г.)	— 0,5 (18°)	∞	582	—	—
$BaCl_2$	452 (Г. и Г.)	— 3,17 (Ш.)	∞	455	476	+4,4
$Ba(NO_3)_2$	466 (Г. и Г.)	+10,16 (18°)	∞	456	—	—

Таблица 1 (продолжение)

Соль	Энергия решетки $U_{реш.}$ ккал/моль	Теплота растворения ΔH_m ккал/моль	N молей H_2O на моль соли	Химические теплоты сольватации $-\Delta H_h^{\pm}$ Автор	$-\Delta H_h^{\pm}$ Б. и Ф.	Различие в % Б. и Ф. и М.
$BaSO_4$	559 (Г. и Г.)	+ 5,24 (18°)	∞	554	—	—
$Ba(ClO_4)_2$	415 (Г. и Г.)	+ 2,84 (18°)	∞	412	—	—
$ZnCl_2$	676 (Г. и Г.)	—16,6 (18°)	4000	693	658	— 4,9
$CdCl_2$	635 (Г. и Г.)	— 3,09 (18°)	400	638	592	— 7,2
$CdBr_2$	617 (Г. и Г.)	— 0,44 (18°)	400	617	576	— 6.6
CdJ_2	601 (Г. и Г.)	+ 0,98 (18°)	400	602	556	— 7,6
	475 (К.)	+ 0,98 (18°)	400	476	556	+16,8

Примечание. К.—Капустинский [15]; М. и Пр.—Мищенко и Пропина [37]; М. и П.—Мищенко и Пономарева (публикуется впервые); М. и К.—Мищенко и Курлянкин (публикуется впервые); Б.—Блейк [22]; Г. и Г.—Гримм и Герцфельд [29]; Я.—Яцимирский [23]; Я. и Б.—вычислено из сочетания данных Яцимирского [23] и сводки Брицке и Капустинского [28]; Б. и К.—сводка Брицке и Капустинского [28]; Л. и Ф.—Ланге и Фуосс [31]; Л. и Ш.—Ланге и Шибата [32]; Мей.—Мейер [30]; Ш.—Шварц [35]. В остальных случаях взяты наиболее надежные данные из справочников.

видим, что для солей 1—2-валентных электролитов различия не велики и не имеют принципиального значения. Для 1—2- и 2—2-валентных электролитов разница иногда существенна, так как старые расчеты были основаны на мало надежных данных. Еще раз подчеркиваю, что и в настоящее время мы придаем $\Delta H_h^{\pm}$ для этих солей значение только приближенных данных и в дальнейших теоретических рассуждениях предпочитаем опираться главным образом на галоидные соли щелочных металлов, для которых также и известная формула А. Ф. Капустинского для энергий решеток [15] дает хорошие результаты, совпадающие с опытом.

Разделение теплот сольватации электролитов на величины, относящиеся к отдельным ионам

Лежащие в основе разделения допущения. Разделение экспериментально найденных химических теплот сольватации между ионами соответствующего электролита в принципе возможно только при условии принятия какого-либо допущения, более или менее прочно опирающегося на теоретические основания.

В первом приближении можно было бы предположить, что катионы и анионы с равными радиусами должны быть приближенно одинаково связаны с диполями растворителя. Однако более глубокое обсуждение вопроса приводит к необходимости учета асимметричности строения диполя воды. Как известно, еще Фаянс [1] высказал мысль о несимметрическом расположении диполя в молекуле воды. Эту мысль развили, в частности, ван-Аркель [18], Ланге и К. П. Мищенко [13] и использовали Бернал и Фоулер [14]. Можно считать достоверным, что положительный полюс диполя воды лежит ближе к периферии частицы, чем отрицательный. Поэтому при сольватации центр диполя воды может ближе подойти к центру отрицательного иона, чем к центру положительного. Иначе говоря, при одинаковом радиусе аниона и катиона энергия (и теплота) сольватации аниона должна быть несколько больше. Ван-Аркель оценивает эту асимметрию в 0,12Å [18]. Наши дальнейшие рассуждения и выводы заставляют считать, что она, повидимому, вдвое больше этой величины. На то, что

она, во всяком случае, больше 0,12 Å, между прочим, указывал еще Фаянс [1].

Ланге и К. П. Мищенко [13] в 1930 г. предложили в основу разделения ионных теплот сольватации положить допущение приближенного равенства химических теплот сольватации ионов цезия и иода: $\Delta H_h^{Cs^+} \approx \approx \Delta H_h^{J^-}$. На этом допущении, подкрепленном рядом новых аргументов, основано и наше разделение $\Delta H_h^{\pm}$ в этой работе.

Бернал и Фоулер [14] опираются на допущение, что $\Delta H_h^{K^+} \approx \Delta H_h^{F^-}$, так как радиусы газообразных ионов K^+ и F^- соответственно оба равны ~1,33 Å. Учитывая качественно асимметрию диполя воды, они приписывают $\Delta H_h^{K^+}$ значение —94 ккал и $\Delta H_h^{F^-}$ — значение —97 ккал. В нашем допущении, напротив, взяты два иона с неодинаковыми радиусами ($r_{Cs^+} = 1{,}670$ Å; $r_{J^-} = 2{,}18$ Å) и асимметрия диполя учтена в том смысле, что она компенсирует это неравенство радиусов и приводит к одинаковым теплотам сольватации.

В табл. 2 приводятся теплоты сольватации отдельных ионов щелочных металлов и галогенов, найденные из данных табл. 1, на основе сделанного

Таблица 2

Химические теплоты сольватации отдельных ионов щелочных металлов и галогенов в воде при 25° по данным автора и сравнение их с данными Бернала и Фоулера [14]

Ион	Радиус иона * r_i в Å	Мищенко $-\Delta H_h^i$ ккал/г-ион	Бернал и Фоулер $-\Delta H_h^i$ ккал/г-ион
Li^+	0,69	121	136 (137)
Na^+	0,965	98	114 (114)
K^+	1,33	80	[94] (95)
Rb^+	1,485	74	87 (88)
Cs^+	1,670	[63]	80 (79)
F^-	1,345	113	[97] (98)
Cl^-	1,86	79	65 (64)
Br^-	1,955	72	57 (57)
J^-	2,18	[63]	47 (48)

* Радиусы ионов взяты средние из данных Паулинга и Гольдшмидта, так как нет особых оснований отдать предпочтение тем или другим.

нами допущения. Рядом для сравнения показаны приводимые в [14] значения, причем в скобках для большей объективности даны, кроме того, значения, основанные на допущении [14], но исправленные по более новым термохимическим данным нашей табл. 1. Данные для других ионов приводятся и анализируются ниже в табл. 7, так как они безусловно менее надежны.

В следующем параграфе мы ставим своей целью доказать, что наш ряд является более вероятным.

Аргументы в пользу предлагаемого автором ряда теплот сольватации отдельных ионов. Для удобства мы приводим обоснования своего ряда в форме отдельных пунктов.

1. В основу ряда Бернала и Фоулера положены термохимические данные для фтористого калия, что рисковано, так как для фторидов все термохимические величины известны со значительно меньшей точностью, чем для остальных галоидных солей щелочных металлов. Иодистый же цезий изучен достаточно хорошо.

2. Как будет видно ниже, асимметрия диполя воды имеет значение около 0,25 Å. Выбранные Берналом и Фоулером значения $\Delta H_h^{K^+}$ и $\Delta H_h^{F^-}$ заставляют считать ее даже меньше 0,12 Å. В нашем же ряду все различия между ΔH_h^{+} и ΔH_h^{-} при близких значениях радиусов ионов вполне удовлетворительно укладываются в указанные рамки асимметрии.

3. Ван-Аркель ([18], стр. 170) проводит разделение теплоты сольватации KF, опираясь на модель молекулы воды. Найденное им таким путем значение $-\Delta H_h^{F^-} = 112$ ккал практически совпадает с нашим опытным (113 ккал). Таким образом, вызванная асимметрией разница между $-\Delta H_h^{F^-}$ и $-\Delta H_h^{K^+}$ достигает 33 ккал, а не в 10 раз меньшей величины 3 ккал, как это получается у Бернала и Фоулера.

4. Резким возражением против принятия по Берналу и Фоулеру $\Delta H_h^{K^+} \approx \Delta H_h^{F^-}$ является тот факт, что в кристаллогидратах KF практически вся вода связана с ионом F^-, а не равномерно распределена между K^+ и F^-. Этот факт находится в полном соответствии и с развиваемыми нами ниже представлениями о специфичности сольватации иона F^-, а также с доказанными нами явлениями перераспределения сольватной воды в пользу более гидрофильного иона в концентрированных растворах [12, 19].

5. Фаянс [20] показал, главным образом, на обширном материале по изучению кажущихся ионных объемов, что все свойства иона Cl^- в водных растворах очень близки к свойствам иона NH_4^+. В пользу этого говорят и результаты расчетов неидеальной части парциальных молярных энтропий отдельных ионов, произведенные Франком и Робинсоном [21]. Фаянс производит разделение кажущихся ионных объемов на основе допущения равенства $\Phi_0^{Cl^-} \approx \Phi_0^{NH_4^+}$. Равенство кажущихся ионных объемов можно поставить в связь с равенством эффективных ионных радиусов в растворе и ввести добавочное, независимое от предыдущих допущение $-\Delta H_h^{Cl^-} \approx \Delta H_h^{NH_4^+}$. Воспользовавшись, далее, наиболее надежным значением энергии решетки для NH_4Cl, приводимым Блеком [22], и определенной в нашей лаборатории А. М. Пономаревой первой интегральной теплотой растворения NH_4Cl, равной +3,53 ккал/моль, мы получаем для $-\Delta H_h^{\mp}$ значение $162 - 4 = 158$ ккал. Деля его пополам, получаем для $-\Delta H_h^{Cl^-}$ значение 79 ккал, точно отвечающее приведенной в нашем ряду и основанной на совершенно ином допущении величине.

6. Аналогичный расчет для NH_4Br с принятым на основании п. 5 значением $-\Delta H_h^{NH_4^+} = 79$ ккал дает для $-\Delta H_h^{Br^-}$ значение 71 ккал, что отличается от принятой нами величины на 1 ккал. Энергия решетки [22] для NH_4Br равна 154 ккал; теплота растворения +4,4 ккал.

7. Такой же расчет для NH_4J с энергией решетки 145,5 ккал [22] и теплотой растворения = + 3,55 ккал дает для $-\Delta H_h^{J^-}$ значение 63 ккал, опять точно совпадающее с нашим.

8. В монографии ван-Аркеля [18] на стр. 169 приводится ряд теплот сольватации, рассчитанный Фаянсом (1932) с учетом асимметрии диполя воды. В этом ряду опять-таки $-\Delta H_h^{J^-} = 63$ ккал.

9. Только в нашем ряду получается, а не допускается, равенство $\Delta H_h^{K^+} = \Delta H_h^{Cl^-}$, что можно поставить в известную связь с близостью подвижностей ионов K^+ и Cl^- в водных растворах.

10. Во всех своих последних работах К. Б. Яцимирский [23] с успехом пользуется предложенным нами значением $-\Delta H_h^{K^+} = 80$ ккал г-ион в качестве основы для получения индивидуальных теплот гидратации отдельных ионов. Именно при выборе нашей основы им получены закономерные результаты для рядов простых и комплексных ионов.

11. В пользу нашего ряда, наконец, говорит удовлетворительное совпадение с ним результатов теоретических расчетов, приводимых в следующих параграфах.

Каждый из приведенных аргументов в отдельности, разумеется, не может считаться вполне убедительным. Но вся их сумма, как нам кажется, достаточно веско подкрепляет выбранную нами предпосылку и полученный при ее помощи ряд индивидуальных теплот сольватации ионов.

Поэтому при дальнейших расчетах и рассуждениях мы будем основываться на значениях этого ряда.

Асимметрия диполя воды. Для всех дальнейших рассуждений и вычислений нам необходимо установить определенное значение асимметрии диполя воды. Для этого естественно, не вводя никаких новых предпосылок, опереться на уже сделанное выше для разделения $\Delta H_h^{\pm}$ между отдельными ионами допущение $-\Delta H_h^{Cs^+} \approx -\Delta H_h^{J^-}$.

Исходя из такого допущения, аргументированного рядом фактов в предыдущем параграфе, мы можем написать, считая, что для избранной пары расстояния между центрами иона и диполя равны,

$$r_{Cs^+} + r_w + \beta \approx r_{J^-} + r_w - \beta, \qquad (1)$$

где r_w — радиус молекулы воды, а β — расстояние от центра диполя до центра молекулы воды.

По соображениям, развиваемым ниже, для воды в сольватных оболочках Cs^+ и J^- мы принимаем $r_w = 1{,}93$ Å, т. е. радиус молекулы в жидкой воде. Тогда: $1{,}67 + 1{,}93 + \beta = 2{,}18 + 1{,}93 - \beta$ и, следовательно, $\beta = 0{,}25$ Å.

Мы видим, что β вдвое превышает значение, принятое в [18], что совпадает с качественными предположениями, высказанными ранее [1].

Можно возразить, что равенство (1) ненадежно, так как доли входящих в ΔH_h^{i} эффектов, не зависящих от асимметрии (дисперсионный эффект и поляризация молекул воды вне первого слоя), могут быть у Cs^+ и J^- различными. Однако при подробном расчете энергий сольватации ионов нами показано, что именно в случае этой пары ионов указанные эффекты наиболее близки.

Укажем также, что если воспользоваться приводимой в работе [14] моделью молекулы воды, то при помощи сравнительно простого расчета можно получить значение $\beta \approx 0{,}22$ Å, что весьма близко к нашему результату.

Приближенные элетростатические вычисления

Основываясь на том, что в случае водных растворов доминирующая роль должна принадлежать изменению энергии, связанному с чисто кулоновским взаимодействием «ион-диполь», мы пытались вычислить химические энергии сольватации упрощенным путем. Так как при этом получились неожиданно удовлетворительные результаты и так как рассмотрение привело к некоторым соображениям о природе сольватации отдельных ионов, мы решили опубликовать и этот упрощенный путь расчета, тем более что некоторые, вытекающие из него соображения помогли нам в проведении более строгого анализа. Необходимо отметить, что предлагаемый здесь упрощенный путь оказался совершенно не пригодным для растворов тех же ионов в метиловом и этиловом спиртах, в чем резко выявилась специфика неводных растворов.

В отличие от большинства предшественников, в наших рассуждениях и вычислениях мы везде, где это возможно, пытались учитывать индивидуальность как отдельных ионов, так и растворителя.

Координационные числа ионной сольватации. Координационным числом данной частицы называют число ближайших соседних частиц, отвечающее термодинамически наиболее выгодной (устойчивой) структуре, т. е. минимуму свободной энергии. В нашем случае речь идет о числе диполей воды, сгруппированных около данного иона в водном растворе в первом, ближайшем к иону слое сольватной оболочки. Для одновалентных ионов мы в дальнейших рассуждениях делаем допущение, что практически вся химическая энергия (теплота) сольватации связана с взаимодействиями ион-диполя воды в этом первом слое. В пользу этого говорят некоторые энергетические соображения (см., например, [18], стр. 171) и, особенно убедительно, данные Стюарта [24] по изучению рассеяния рентгеновских лучей в растворах солей. Ниже мы увидим, что наши опытные результаты и расчеты в случае воды подтверждают обоснованность подобного допущения, в особенности для ионов с достаточно большим радиусом (исключением является, например, Li^+).

Координационные числа, как известно, зависят от относительных размеров центральной частицы и окружающих ее частиц. Пределы устойчивости различных координационных чисел были вычислены Магнусом и могут быть найдены в любом учебнике по кристаллографии. Для определения наиболее вероятных координационных чисел ионов галоидных солей щелочных металлов нами были взяты отношения радиусов газовых ионов к радиусу молекулы воды r_i/r_w. Для радиусов ионов мы во всей работе пользуемся средними значениями из данных авторов [25] и [26], так как не можем найти оснований, чтобы отдать предпочтение тем или другим из них. Эти средние радиусы мы будем обозначать в дальнейшем через r_i. Они приведены в табл. 3.

Таблица 3

Координационные числа ионной сольватации, вытекающие из отношений радиусов газовых ионов к радиусу жидкой и «ледяной» воды

Ион	r_i в Å	$\frac{r_i}{1{,}93}$	$n_{1,93}$	$\frac{r_i}{1{,}38}$	$n_{1,38}$
Li^+	0,69	0,36	~ 4	0,50	~ 6
Na^+	0,965	0,50	~ 6	0,70	~6—8
K^+	1,33	0,69	~ 8	0,96	~ 8
Rb^+	1,485	0,77	~ 8	1,07	> 8
Cs^+	1,67	0,86	~ 8	1,21	> 8
F^-	1,345	0,69	~ 6	0,97	~ 8
Cl^-	1,86	0,96	~ 8	1,35	> 8
Br^-	1,955	1,00	~ 8	1,41	> 8
J^-	2,18	1,13	~ 8	1,59	> 8

Возникает вопрос — какой радиус следует приписать молекуле воды? Бернал и Фоулер [14], а вслед за ними ряд других авторов, во всех случаях пользуются $r_w = 1{,}38$ Å, т. е. радиусом молекулы льда, основываясь на представлении о «вмерзании» молекул воды в сольватную оболочку. Как будет видно ниже, такое «вмерзание» с некоторым основанием можно допустить только в случае ионов Li^+, F^- и, до некоторой степени, Na^+. Во всех остальных случаях щелочных и галоидных ионов мы, повидимому, имеем дело с мало измененными молекулами жидкой воды, имеющими эффективный радиус, близкий к 1,93 Å.

Эффективный радиус молекулы воды, равный 1,93 Å, получен нами из следующих рассуждений: зная плотность г-моля воды при 25°, можно найти эффективный объем, присущий одной молекуле H_2O в жидкой фазе.

Равная статистическая вероятность направлений смещения колеблющейся молекулы воды позволяет допустить сферическую форму этого эффективного объема. Вычисление радиуса этой сферы приводит к $r_w = 1{,}93$ Å. Разумеется, такой расчет по существу нельзя считать теоретически обоснованным. Однако, как будет видно ниже, этот радиус оказался единственным эмпирически оправданным.

Разумный ряд координационных чисел мы получаем только при использовании этого радиуса, который пока может быть обоснован только эмпирически. В табл. 3 приводятся отношения $\frac{r_i}{1{,}93}$ и $\frac{r_i}{1{,}38}$ и вытекающие из них координационные числа ($n_{1,93}$ и $n_{1,38}$).

Из таблицы видно, что ряд с $r_w = 1{,}38$ Å не выдерживает критики. Ряд же с $r_w = 1{,}93$ Å, напротив, весьма логичен, и в основном отвечает поведению тех же ионов в кристаллических решетках солей. Для иона K^+ значение n получается между 6 и 8. Из соображений, развиваемых ниже, мы приписываем ему координационное число 8. Таким образом, для дальнейшего мы принимаем следующие координационные числа ионов в сольватных оболочках в разбавленном водном растворе:

Ион	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
n	4	6	8	8	8
Ион	F^-	Cl^-	Br^-	J^-	
n	6	8	8	8	

В этом мы резко расходимся с Берналом и Фоулером [14], которые на основании весьма, с нашей точки зрения, нетвердых и тенденциозных соображений приписывают всем одновалентным ионам координационное число 4, тем самым стирая их индивидуальность. Их рассуждения основаны на весьма условном вычислении максимумов потенциальной энергии. При этом, получив, например, для Li^+ значение $n = 6$, они в примечании указывают сами, что кристаллографические и термохимические данные заставляют предполагать, что $n = 4$.

В качестве предварительного аргумента в пользу наших координационных чисел можно привести также один из результатов исследования Н. М. Барон, выполненного в моей лаборатории [27]. При изучении высаливания спирта бромистым натрием из водно-метанольных растворов было обнаружено, что в 29 и в 50% растворах спирта понижение его активности, т. е. вступление его в сольватные оболочки, начинается тогда, когда число молекул воды на моль NaBr становится меньше 14, т. е. меньше суммы наших координационных чисел для Na^+ и Br^-. Повидимому, совпадение с опытом ряда выводов, сделанных автором на основе введенного им понятия «граница полной сольватации», опирающегося на эти же координационные числа, также подтверждает их реальность (см. [12] и [19]).

Вычисление теплоты взаимодействия иона с одной молекулой воды

Относя, в первом приближении, всю химическую энергию (теплоту) сольватации к одному, ближайшему к иону слою молекул воды, мы можем приведенные в табл. 2 теплоты сольватации отдельных ионов разделить на соответствующие координационные числа. Полученные значения,

которые мы будем обозначать Δh_h, будут иметь смысл химических теплот взаимодействия данного иона с одной молекулой воды.

В основе такого рассуждения лежит предположение, что все координированные в первом слое молекулы воды закреплены одинаково прочно. Такое допущение вполне резонно. При этом, разумеется, очевидно, что последовательное удаление их из сферы действия иона было бы сопряжено с различной затратой энергии.

В табл. 4 приводятся рассчитанные таким путем теплоты в ккал/г-ион.

Таблица 4

Химические теплоты взаимодействия одной молекулы воды в сольватной оболочке с ионом (в ккал/г-ион). Получены делением ΔH_h^i табл. 2 на координационные числа

Ион	$-\Delta h_h^i$	Ион	$-\Delta h_h^i$
Li^+	30,2	F^-	18,8
Na^+	16,3	Cl^-	9,9
K^+	10,0	Br^-	9,0
Rb^+	9,2	J^-	7,9
Cs^+	7,9		

При рассмотрении таблицы бросаются в глаза резко повышенные значения $-\Delta h_h^i$ для Li^+ и F^-. Ион Na^+ занимает промежуточное положение. Все остальные ионы имеют $-\Delta h_h^i$ в общем одного и того же порядка, 8—10 ккал/г-ион.

Характерно, что ряд полученных чисел, несмотря на совершенно неритмичный ход значений n и сложную связь между ΔH_h^i и n, оказывается закономерной функцией радиусов ионов и вполне удовлетворительно укладывается в уравнения:

$$\lg \Delta h_h^a = \frac{1{,}38}{r_a} + 0{,}25; \quad \lg \Delta h_h^k = \frac{0{,}70}{r_k} + 0{,}47 \qquad (2)$$

и

$$\frac{1}{\Delta h_h^a} = 0{,}1 \cdot r_a - 0{,}085; \qquad \frac{1}{\Delta h_h^k} = 0{,}1 \cdot r_k - 0{,}035.$$

Это кажется нам одним из веских аргументов как в пользу реальности значений n, так и в пользу допустимости в первом приближении учета одной только первой сферы в водных сольватных оболочках ионов щелочных металлов и галогенов.

Попытка расчета из простых электростатических представлений энергии взаимодействия одной молекулы воды в сольватной оболочке с ионом

Напряженность поля при взаимодействии иона и диполя с моментом μ при расстоянии r между центром иона и центром противоположного заряда диполя и при длине диполя l равна

$$E = -\frac{2\mu r}{(r^2 - l^2/_4)^2}. \qquad (3)$$

Если r значительно больше l, то выражение упрощается

$$E \doteq -\frac{2\mu}{r^3}. \qquad (4)$$

Изменение энергии при приближении диполя к одновалентному иону с зарядом e из бесконечности на расстояние r будет

$$\Delta f = -\int_{r}^{\infty} \frac{2\mu r e}{(r^2 - l^2/_4)^2}\, dr = -\frac{\mu e}{(r^2 - l^2/_4)^2}. \tag{5}$$

Когда r значительно больше l, это выражение упрощается в

$$\Delta f = -\frac{\mu e}{r^2}. \tag{6}$$

Если придать r смысл расстояния от центра диполя до центра иона $(r = r_i + r_w \pm \beta)$ и если умножить выражение для Δf на число Авогадро N, то полученное изменение энергии будет в первом приближении эквивалентно рассчитанной на одну молекулу воды в первом сольватационном слое химической энергии сольватации Δf_h^i, выраженной в эргах. Переводя эрги в б. калории, получаем при подстановке численных значений для одновалентных ионов

$$-\Delta f_h^i \approx -\frac{\Delta F_h^i}{n} = \frac{6{,}022\cdot10^{23}\cdot4{,}8\cdot10^{-10}\cdot1{,}84\cdot10^{-18}\cdot2{,}389\cdot10^{-8}}{(r_i + r_w \pm \beta)^2\cdot10^{-16}\cdot10^{3}} =$$

$$= \frac{127{,}06\cdot10^{-16}}{(r_i + r_w \pm \beta)^2} \text{ ккал / г-ион.} \tag{7}$$

В этом приближенном расчете пренебрежение членом $l^2/_4$ вполне оправдано, так как даже в случае наименьшего из рассматриваемых ионов (иона Li^+) различие в результате вычисления по полной и по упрощенной формуле меньше 2%, т. е. не превышает ошибок в значениях энергии решетки, а следовательно, и теплот сольватации. Для остальных ионов эта разница с ростом радиуса быстро становится исчезающе малой.

Интересно провести сравнение рассчитанных по уравнению (7) изменений энергии с величинами Δh_h^i, полученными на основе термохимических опытных данных и приведенными в табл. 4. Строго говоря, эти значения Δf_h^i и Δh_h^i отличаются друг от друга на величину $T\cdot\Delta s_h^i$, где Δs_h^i — химическая энтропия сольватации, рассчитанная на одну молекулу воды.

Так как энтропии сольватации в разбавленных растворах отрицательны, то значения Δf_h^i, полученные нами из электростатического расчета, несколько менее экзотермичны, чем соответствующие Δh_h^i. Это значит, что вычисленные значения для сравнения должны быть численно немного увеличены.

Расчет показывает, что для наших целей достаточно сравнить опытные данные по теплотам сольватации с непосредственным результатом электростатического расчета, пренебрегая несоответствием Δf_h^i и Δh_h^i *. Такое сопоставление сделано в табл. 5, где во второй графе приведены термохимические данные, в третьей — результаты электростатического расчета по уравнению (7) с $r_w = 1{,}38$ Å, т. е. для «ледяной» воды, и в четвертой графе — результаты такого же расчета с $r_w = 1{,}93$ Å, т. е. для жидкой воды.

Кроме того, при обоих расчетах принята во внимание асимметрия диполя воды 0,25 Å. Эта величина добавлена к r_i в случае катионов и вычтена в случае анионов. Экспериментальные значения табл. 4 округлены до десятых долей б. калории. То же сделано и с расчетными данными.

* Следует также напомнить, что вообще опытные значения Δh_h^i страдают термодинамической неопределенностью, так как $U_{\text{реш.}}$ есть величина, составленная из ΔH и ΔF (см. стр. 1737).

Таблица 5

Сравнение экспериментальных и вычисленных по уравнению (7) значений Δh_h^i и Δf_h^i (в ккал/г-ион). В третьей графе $r_w = 1{,}93$ Å; в четвертой: $r_w = 1{,}38$ Å. Учтена асимметрия диполя воды 0,25 Å

Ион	$-\Delta h_h^i$ опыт.	$-\Delta f_h^i$ выч. $r_w = 1{,}93$ Å	$-\Delta f_h^i$ выч. $r_w = 1{,}38$ Å	Ион	$-\Delta h_h^i$ опыт.	$-\Delta f_h^i$ выч. $r_w = 1{,}93$ Å	$-\Delta f_h^i$ выч. $r_w = 1{,}38$ Å
Li^+	30,2	15,4	**24,0**	F^-	18,8	13,6	**21,0**
Na^+	16,3	12,9 Среднее (15,9)	18,9	Cl^-	9,9	**10,1**	14,0
K^+	10,0	**10,2**	14,5	Br^-	9,0	**9,6**	13,4
Rb^+	9,2	**9,4**	13,1	J^-	7,9	**8,5**	11,6
Cs^+	7,9	**8,6**	11,7				

Внимательное рассмотрение табл. 5 показывает следующее. Во-первых, совершенно очевидно, что во всех случаях, кроме ионов Li^+ и F^-, совпадение с опытом значительно лучше при $r_w = 1{,}93$ Å, чем при $r_w = 1{,}38$ Å. Для K^+, Rb^+, Cs^+, Cl^-, Br^- и J^- оно достаточно хорошее. Это кажется нам весьма существенным аргументом в пользу вводимых нами координационных чисел, входящих в опытные значения Δh_h^i, в пользу высказываемого нами положения, что вода в сольватных оболочках перечисленных ионов находится в мало измененном виде, и в пользу возможности отнесения львиной доли энергетического эффекта сольватации к первой сфере диполей.

Для ионов Li^+ и F^-, напротив, совпадение получается значительно лучше при использовании $r_w = 1{,}38$ Å. Это позволяет считать, что связь с диполями воды в сольватных оболочках этих маленьких ионов значительно более прочна (что видно и из абсолютных величин Δh_h^i) и диполи воды, повидимому, сжаты до объема, близкого к «ледяным» молекулам. В соответствии с представлениями Бернала [14] и других названных выше авторов, здесь имеет место «вмерзание» воды. В противоположность широко распространенному представлению такого «вмерзания» в случае остальных рассматриваемых ионов нет.

По мнению Фаянса [20], из температурной зависимости кажущегося объема Li^+ в растворах можно сделать заключение о вероятности существования $Li \cdot H_2O^+$, литония, как его можно назвать по аналогии с гидронием H_3O^+. Что касается F^-, то он, как известно, столь сильно смещает протон соседней молекулы воды, что получается заметный гидролиз растворов фторидов. Эти факты также говорят в пользу специфического характера взаимодействия ионов Li^+ и F^- с водой.

На рис. 1 полученные нами результаты изображены графически. На ординате отложены наши опытные значения $\frac{1}{\Delta h_h^i} \cdot 10^2$, на абсциссе $(r_i + r_w \pm \beta)^2$ с учетом асимметрии диполя воды. Сплошная линия представляет собою теоретическую прямую [уравнение (7)]. Данные для K^+, Rb^+, Cs^+ и Cl^-, Br^-, J^- нанесены для $r_w = 1{,}93$ Å. Для Li^+, Na^+ и F^- нанесено по две точки: а) для $r_w = 1{,}93$ Å и б) для $r_w = 1{,}38$ Å. Из рисунка видно, что все анионы вполне удовлетворительно ложатся вблизи теоретической прямой. При этом F^- ложится лучше при подстановке радиуса «ледяной» воды, остальные требуют радиуса жидкой воды. Катионы, если учесть ошибки опыта, разделения и т. д., также достаточно хорошо следуют тео-

рии, причем Li^+ требует радиуса «ледяной», K^+, Rb^+ и Cs^+ — жидкой воды. Ион Na^+ располагается в зависимости от подстановки того или иного r_w либо слишком вправо, либо слишком влево от прямой. Это можно истолковать, как результат того, что в отношении характера сольватной оболочки он занимает положение, промежуточное между типично «вмерзшей» оболочкой Li^+ и F^- и рыхлыми оболочками остальных ионов. Ниже будет видно, что, повидимому, вообще при таком подходе естественнее говорить не о двух состояниях воды в сольватных оболочках (ледяном и водяном), а о различных степенях ее сжатия между этими крайними значениями.

На рис. 2 для сравнения нанесены данные [14]. Черными кружками отмечены данные, пересчитанные из [14] при помощи наших n с учетом асим-

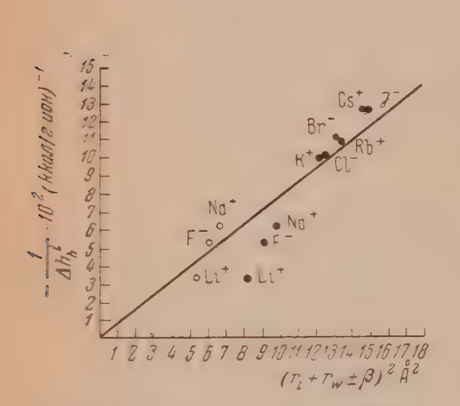


Рис. 1. Черные кружки — $r_w = 1{,}93$ Å, светлые кружки — $r_w = 1{,}38$ Å

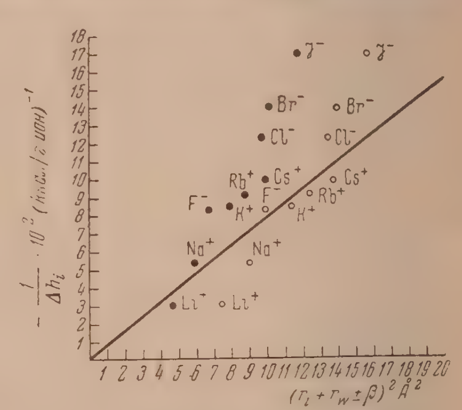


Рис. 2. Черные кружки — $r_w = 1{,}38$ Å; светлые кружки — $r_w = 1{,}93$ Å

метрии диполя воды и при $r_w = 1{,}38$ Å; светлыми кружками — результаты такого же пересчета, но с $r_w = 1{,}93$ Å.

Отклонения от уравнения (7) везде значительно больше, чем у нас. Кроме того, если расчет с нашими координационными числами дает для K^+, Rb^+, Cs^+ и для Cl^- и J^- какую-то закономерность в распределении точек, расчет с универсальным $n = 4$ вообще не дает никаких логичных результатов.

Это еще раз заставляет нас считать наш принцип разделения $\Delta H_h^\pm$ между ионами, и наши координационные числа более близкими к истине, чем предложенные Берналом и Фоулером. По инерции последние широко применяются до сих пор различными авторами. Повидимому, ряд выводов этой в общем превосходной работы [14] нуждается в критическом пересмотре.

Обобщая наши данные по сольватации ионов щелочных металлов и галогенов в водных растворах, мы можем сформулировать следующие положения: энергия химической сольватации для этих ионов в основном связана только с первой сферой сольватной оболочки и удовлетворительно может быть охарактеризована в первом приближении при помощи простейших электростатических представлений. Ионам присущи определенные координационные числа, неодинаковые для различных ионов рассматриваемого ряда. Состояние воды в первом слое сольватной оболочки в случае Li^+ и F^- резко отличается от состояния ее в оболочках остальных ионов. Повидимому, для Li^+ и F^- характерно «вмерзание» воды в оболочку, для остальных — сохранение свойств молекул воды, обычных для ее жидкого состояния. Ион Na^+ занимает в этом отношении промежуточное положение.

В связи с этим приходится говорить о различии сольватации небольших ионов (например, Li^+, F^-), с одной стороны, и ионов большего размера, —

с другой. Первые, что видно и из абсолютных значений Δh_h^i, сравнительно прочно удерживают сольватную оболочку и, возможно, транспортируют ее при движении сквозь раствор. Вторые, вероятно, только в среднем статистически имеют около себя n молекул воды, сравнительно слабо связанных. При движении сквозь раствор и те и другие, вероятно, могут заменять своих спутников, сохраняя их число. Некоторые добавочные теоретические аргументы в пользу этого приводятся ниже.

Последний вывод находится в известном согласии с представлениями [14] о «перманентной» сольватации Li^+, Na^+, K^+ и F^- (только мы совершенно исключаем из этого ряда K^+ и даем промежуточное положение Na^+). Однако мы считаем неудачной формулировку авторов [14], называющих ионы с «перманентной» сольватацией гидратированными, а остальные — негидратированными. Для такого разграничения мы не видим оснований.

В заключение этого раздела в табл. 6 мы приводим некоторые данные, подчеркивающие специфичность поведения Li^+ и F^- в ряду рассмотренных ионов и промежуточное положение иона Na^+. В таблице даны энтропии растворенных ионов (при $\bar{S}^0_{H^\cdot} = 0$) по данным сводки Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинского [28], абсолютные энтропии ионов в растворе (принимая $\bar{S}^0_{H^\cdot} = -4{,}8$ э. е.), энтропии сольватации, вычисленные нами на основе данных этой же сводки; кажущиеся ионные объемы, пересчитанные нами в Å³/ион по данным [20], и подвижности ионов.

Таблица 6*

Некоторые свойства ионов щелочных металлов и галогенов в водных растворах при 25 °С

Ион	$\bar{S}^0_{aq}$ ($\bar{S}^0_{H^\cdot} = 0$)	$\bar{S}^0_{aq}$ ($\bar{S}^0_{H^\cdot} = -4{,}8$ э. е.)	ΔS^0_h округл.	Φ^0 Å³/ион	U_i 18° С
Li^+	4,6	— 0,2	—26	—1,49	33,0
Na^+	14,0	9,2	—20	—2,82	43,2
K^+	24,2	19,4	—11	13,95	64,3
Rb^+	28,7	23,9	— 9	22,75	67,6
Cs^+	31,8	27,0	— 7	35,04	67,5
F^-	— 2,3	2,5	—26	—2,99	—
Cl^-	13,5	18,3	—12	29,89	65,3
Br^-	19,7	24,5	— 8	41,68	67,4
J^-	25,3	30,1	— 4	60,95	66,3

* Относительные ($\bar{S}^0_{H^\cdot} = 0$) энтропии гидратированных ионов взяты из сводки Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. [28]. Они пересчитаны в абсолютные, принимая величину абс. энтропии иона хлора в растворе (+ 18,3 э. е.) по [50]. Это значение недавно экспериментально подтверждено Крокфордом [51], и мы считаем его наиболее надежным. Оно приводит к абс. энтропии H^+-иона в водном растворе $\bar{S}^0_{H^\cdot} = -4{,}8$ э.е.

Изменения энтропии при сольватации газовых ионов вычислены, как разность $\bar{S}^0_{aq} - \bar{S}^0_{газ}$, причем $\bar{S}^0_{газ}$ рассчитаны по известному уравнению Закура.

О сольватации в воде других ионов

Приведенные на стр. 1738 в табл. 1 данные позволяют с известной степенью приближения оценить химические теплоты сольватации и для ряда одно- и двухвалентных катионов и анионов, не относящихся к наиболее надежной группе ионов щелочных металлов и галогенов, имеющих структуру инертных газов. Однако здесь нужно считаться со значительно меньшей

точностью результатов. Прежде всего для соответствующих солей значительно хуже известны энергии решеток.

В этом можно убедиться, хотя бы сравнивая $U_{\text{реш.}}$ для AgCl, приводимые Берналом и Фоулером (без указания автора), А. Ф. Капустинским [15], Гриммом и Герцфельдом [29] и Мейером [30]. Эти авторы соответственно дают 243,0; 186,1; 205,0; 205,7 ккал/моль. Для AgJ значение, принятое Берналом и Фоулером, отличается от опять-таки близких друг другу значений Гримма и Мейера почти на 18%, а значение А. Ф. Капустинского на 12%. Для TlCl Мейер приводит значение 170, а А. Ф. Капустинский 158. Для CdJ_2 Гримм и Герцфельд дают $U_{\text{реш.}} = 601$, а А. Ф. Капустинский 475. В других случаях совпадения лучше, но, как видно из табл. 1, расхождения между принятыми нами суммарными теплотами сольватации и суммами Бернала и Фоулера в среднем значительно больше, чем в ряду ионов щелочных металлов и галогенов.

Меньшая точность рассматриваемых величин связана и с тем, что не всегда можно при расчете использовать первые теплоты растворения ΔH_0, а иногда приходится довольствоваться интегральными теплотами растворения, относящимися к 1 молю соли в 400, 300 и даже 200 молях воды. Кроме того, некоторые ΔH_0, по необходимости, взяты из сводки Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинского и др. [28], где экстраполяция к $m = 0$ иногда спорна, и значения относятся к 18°. Правда, как указывалось выше, неточности в ΔH_0 вносят в ΔH_h^+ сравнительно небольшую ошибку, подавляющуюся ошибками в энергиях решеток.

При обсуждениях с электростатической точки зрения дело осложняется меньшей надежностью ионных радиусов. В некоторых случаях кристаллографические радиусы приходится заменять «термохимическими», рассчитанными при помощи термохимических данных и уравнения А. Ф. Капустинского (см. ниже стр. 1754). Несомненно, и доля участия некулоновских сил больше в случае этих ионов. Доля участия ковалентной связи, повидимому, иногда также не может быть оставлена без внимания. Сложная, несферическая форма многих ионов делает проблематичным и учет влияния асимметрии диполя воды при расчетах.

Тем не менее расчет ΔH_h^i для ряда ионов нами осуществлен и индивидуальные теплоты сольватации приведены в табл. 7. Спорность выбора расчетных данных заставляет нас кратко остановиться на характеристике каждого из приведенных в табл. 7 значений. Все использованные для расчета данные можно найти выше в табл. 1.

Ион NH_4^+. При расчете использованы экспериментальные $U_{\text{реш.}}$ для NH_4Cl, NH_4Br и NH_4J Блека [22]. Теплоты растворения NH_4Br и NH_4J, взятые в сводке Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. [28], относятся к 18°. Значение ΔH_0 для NH_4Cl измерено в нашей лаборатории при 25° и экстраполировано к $m = 0$; два остальных относятся к неопределенному количеству воды. Оценить качество принятых $U_{\text{реш.}}$ трудно, так как других значений энергий решеток в литературе мы не обнаружили. Некоторым указанием на надежность данных может служить совпадение расчетов, приведенных выше на стр.1741 и основанных на предположении о приближенном равенстве $-\Delta H_h^{NH_4^+} \approx -\Delta H_h^{Cl^-}$ с результатами для ионов Cl^-, Br^- и J^-, полученными другим путем (стр.1740), а также превосходное совпадение трех значений для $-\Delta H_h^{NH_4^+}$, полученных из расчета по трем различным солям (соответственно 79, 78, 79 ккал).

Ион Ag^+. Для расчета здесь могут быть использованы энергии решеток AgCl и AgJ. Для AgBr нет никаких данных по теплоте растворения. Для AgCl мы располагаем превосходными измерениями ΔH_0 Ланге и Фусс [31], для AgJ Ланге и Шибата [32]. Хуже обстоит дело с энергиями решеток. А. Ф. Капустинский дает для AgCl и AgJ соответственно 186,1 и 174,7 ккал, в то время как де-Бур и Фервей [33] дают 209 и 203 ккал, Гримм и Герцфельд [29] дают 205 и 192 ккал, а Мейер в хорошем согласии с ними,— 206 и 199 ккал. Нами взяты средние значения из данных двух последних работ. Мы руководствовались, во-первых, хорошим совпадением; во-вторых, тем, что рассчитанное из данных А. Ф. Капустинского значение $-\Delta H_h^+$ (в среднем 88 ккал) никак не укладывается ни в один из мыслимых рядов теплот сольватации. Кроме того, $-\Delta H_h^+$, рассчитанные из выбранных нами энергий решеток, практически совпадают (110 ккал из AgCl и 109 ккал из AgJ), в то время как $U_{\text{реш.}}$ Капустинского дают соответственно для $-\Delta H_h^+$ значения 91 и 85. Расхождение совершенно необычное. Как наиболее вероятное значение для $-\Delta H_h^{Ag^+}$ мы приняли 109 ккал / г-ион.

Подробностей расчета не приводим, так как они очевидны из предыдущего и из данных табл. 1.

Ион Tl^{+}. Теплотой растворения мы располагаем только для TlCl. Это данные Батлера и Хискокса [34], относящиеся к 20°C и к растворению моля соли в 15 000 молей воды. Поэтому приведенное в табл. 1 значение с хорошим приближением можно принять за ΔH_0. Для $U_{реш.}$ TlCl Капустинский [15] дает 158,1 и Майер [30] 170,1 ккал, де-Бур и Фервей [33] 173 ккал. Не имея здесь никаких возможностей сопоставления, мы, руководствуясь простой последовательностью, пользуемся значением Мейера. Оно приводит к $-\Delta H_h = 80$ ккал/г-ион. Значение $U_{реш.}$ Капустинского дает 68 ккал. Интересно отметить, что самые низкие из теоретически вычисленных значений $-\Delta H_h^+$ для Tl^+ лежат между 81 и 110 ккал. Таким образом, основанное на $U_{реш.}$ Мейера значение 80 более вероятно. В пользу этого говорят и наши теоретические расчеты (см. ниже).

Ион Mg^{++}. Для $MgCl_2$ мы можем использовать результат точных измерений теплот растворения, проведенных в адиабатическом калориметре при 25° автором и И. А. Курлянкиным и еще не публиковавшихся. Впервые приводимое здесь значение ΔH_0 для этой соли при 25° равно $-38,29$ ккал/моль. Для $MgBr_2$ и MgJ_2 взяты значения ΔH_0 из сводки Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др., полученные путем экстраполяции сводных данных при 18° [28]. Энергии решеток по Гримму и Герцфельду [29] соответственно равны для $MgCl_2$, $MgBr_2$ и MgJ_2: 597, 567, 540 ккал. Других внушающих доверие данных мы не нашли. Использование упомянутых значений приводит к значениям $-\Delta H_h^+$ для Mg^{++}, соответственно равным: 477 (из $MgCl_2$), 467 (из $MgBr_2$) и 464 ккал (из MgJ_2). Расхождения показывают, что здесь результат менее точен, чем в большинстве ранее рассмотренных случаев. Не имея никаких оснований отдавать предпочтение какой-либо из трех величин, мы принимаем значение среднее из них — 470 ккал/г-ион.

Ион Ca^{++}. Теплота растворения $CaCl_2$ также измерена автором и И. А. Курлянкиным. При 25° $\Delta H_0 = -19,52$ ккал/моль. Для $CaBr_2$ и CaJ_2 использованы экстраполяционные данные сводки Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др., относящиеся к 18°. Наиболее надежными мы считаем $U_{реш.}$ Гримма и Герцфельда [29], соответственно для $CaCl_2$, $CaBr_2$ и CaJ_2 равные: 513, 484 и 459 ккал. Кроме того, для $CaSO_4$ и $Ca(NO_3)_2$ мы могли произвести расчет $U_{реш.}$ по термохимическим данным А. Ф. Капустинского и К. Б. Яцимирского [16,17]. Этот расчет приводит к энергиям решеток, соответственно равным 614 и 517 ккал.

Значения $-\Delta H_h^+$, вычисленные при помощи этих данных, получаются: 375 (из $CaCl_2$), 365 (из $CaBr_2$), 361 (из CaJ_2), 376 (из $CaSO_4$) и 377 ккал [из $Ca(NO_3)_2$]. Нами взято взвешенное среднее из этих значений, равное 375 ккал/г-ион.

Ион Sr^{++}. Теплоты растворения солей стронция изучены недостаточно хорошо. Данные отрывочны и неточны. Поэтому здесь пришлось использовать только экстраполяционные значения, собранные в сводке Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. В сводке $U_{реш.}$ у А. Ф. Капустинского [15] для $SrCl_2$ мы находим значение 492 ккал. В комбинации с ΔH_0, приводимыми Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинским, для $-\Delta H_h$ получается величина 345 ккал. Мы отдаем предпочтение двум совпадающим значениям, полученным нами из термохимических данных для $SrSO_4$ и $Sr(NO_3)_2$. Первые теплоты растворения для этих солей по таблицам Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. соответственно равны $+4,78$ и $-0,5$ ккал/моль. Энергии решеток вычислены из критически отобранных А. Ф. Капустинским и К. Б. Яцимирским [16,17] термохимических данных и соответственно равны 581 и 487 ккал/моль. При помощи этих значений и химических теплот сольватации анионов SO_4^{--} и NO_3^-, найденных нами из других данных (см. стр. 1752 и 1753 табл. 6), получаем для $-\Delta H_h^+$ величины 338 (из $SrSO_4$) и 339 ккал (из $Sr(NO_3)_2$). Как наиболее вероятное значение $-\Delta H_h^{Sr^{++}}$ принято 338 ккал/г-ион.

Ион Ba^{++}. Для $BaCl_2$ мы располагаем точными непосредственными измерениями теплот растворения, проведенными при 25° $-\Delta H_h^{Sr^{++}}$ [35]. Для ΔH_0 они дают значение $-3,167$ ккал/моль. Данные по теплотам растворения $BaBr_2$ и BaJ_2 весьма ненадежны, так как расчеты Биховского и Россини, использованные в сводке Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др., основаны здесь на отрывочных и неточных результатах одиночных измерений *. Для $BaSO_4$ и $Ba(NO_3)_2$ цифры Биховского и Россини внушают большее доверие, так как здесь учтены точные данные по теплотам разведения, полученные в области сильного разбавления методами сов-

* На примере $BaCl_2$ можно видеть, как велики иногда ошибки данных, использованных при пересчетах Биховского и Россини, основанных на старых и случайных измерениях. Вместо точного значения $-3,167$ ккал/моль в [28] приводится экстраполированное значение первой теплоты растворения, равное $-2,45$ ккал/моль. Правда, такое недопустимое с современной «калориметрической» точки зрения расхождение при вычислении $\Delta H_h^{\pm}$ из ΔH_0 и $U_{реш.}$ практически не играет никакой роли.

ременной калориметрии Ланге, Месснером, Стреком и др. Для $BaSO_4$ дано $\Delta H_0 = -5,14$ ккал / моль, для $Ba(NO_3)_2 = -4,08$ ккал моль. Для энергии решетки $BaCl_2$ в [29] дается значение 452 ккал, повидимому, слишком низкое. Расчет по $BaCl_2$ приводит к $-\Delta H_h^+ = 297$ ккал. Для $BaSO_4$ и $Ba(NO_3)_2$ последние критические расчеты Капустинского и Яцимирского, основанные на наиболее достоверных термохимических данных [16,17], дают $U_{реш.}$, соответственно равные 559 и 466 ккал. Отсюда с нашими значениями ΔH_h^- для ионов SO_4^{--} и NO_3^- мы получаем $-\Delta H_h^+$, равные 311 (из $BaSO_4$) и 312 ккал (из $Ba(NO_3)_2$). Как будет видно ниже, расчет из $Ba(ClO_4)_2$ также приводит к значению 312 ккал. Это значение логично укладывается в остальные расчеты и сопоставления по сольватации, в то время как значение 297 ккал безусловно слишком мало. В результате для иона Ba^{++} мы принимаем $-\Delta H_h^+ = 312$ **ккал / г-ион.**

Ион Zn^{++}. Для этого иона термохимические данные еще более шатки и бедны Теплоты растворения по сводке Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др., основанные, за исключением $ZnCl_2$, на очень старых данных при 18°, для $ZnCl_2$ (400 H_2O), $ZnBr_2$ (400 H_2O), и ZnJ_2 (650 H_2O) соответственно равны $-16,6$; $-15,0$ и $-11,6$ ккал/моль. Ошибка значений для $ZnBr_2$ и ZnJ_2 неопределенна и может быть очень большой, особенно в отношении пересчета к $m = 0$. Кроме того, при вычислениях использован ряд косвенных данных (например, упругости паров) и метод аналогий. Гримм и Герцфельд [29] дают для $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ и ZnJ_2 энергии решеток, соответственно равные 676, 654 и 628 ккал моль. На основании этих данных для иона Zn^{++} мы находим $-\Delta H_h^+$ равной 535 (из $ZnCl_2$), 525 (из $ZnBr_2$) и 524 ккал (из ZnJ_2). Не имея никаких оснований для того, чтобы отдать предпочтение одному из этих значений, мы принимаем пока для $-\Delta H_h^+$ Zn^{++}-иона среднее значение 528 ккал / г-ион.

Ион Cd^{++}. Для $CdCl_2$, $CdBr_2$ и CdJ_2 мы воспользовались также $U_{реш.}$ [29], соответственно равными 635, 617 и 601 ккал, моль. Для теплот растворения, с теми же оговорками, что и в случае иона Zn^{++}, мы берем из сводки Брицке, Капустинского и др. приближенные данные, относящиеся к концентрации 400 H_2O на моль соли. Эти эффекты соответственно равны $-3,1$; $-0,4$ и $+1,0$ ккал / моль. Для $-\Delta H_h^+$ иона Cd^{++} получается ряд чисел: 480 (из $CdCl_2$), 473 (из $CdBr_2$) и 475 ккал (из CdJ_2). **Принято среднее значение 476 ккал/г-ион.**

Для остальных катионов термохимические данные пока настолько неполны и часто недостоверны, что мы не сочли целесообразным включать их в рассмотрение в этой работе.

Кроме того, нами получены значения ΔH_h^- для нескольких анионов.

Ион NO_3^-. Для расчета химической теплоты сольватации иона NO_3^- мы воспользовались термохимическими данными для $NaNO_3$, KNO_3, $RbNO_3$ и $CsNO_3$. Первые теплоты растворения этих солей при 18° по сводке Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. соответственно равны $+5,08$; $+8,66$; $+9,04$; $+9,90$ ккал / моль. Для $NaNO_3$ и KNO_3 удовлетворительно известны температурные коэффициенты (см., например, [12]). Они невелики. Так, например, значение ΔH_0 для KNO_3 при 25° равно $+8,38$ ккал, т. е. с точки зрения расчетов теплоты сольватации идентично значению при 18°.

Энергии решеток рассчитаны из критически отобранных К. Б. Яцимирским и А. Ф. Капустинским [16,17] термохимических данных и равны соответственно 176; 159; 152 и 146 ккал моль. Из этих данных мы получаем с нашими значениями теплот сольватации ионов Na^+, K^+, Rb^+ и Cs^+ (см. выше) для теплоты сольватации иона NO_3^-: $-\Delta H_h^- = 71$ (из $NaNO_3$), 73 (из KNO_3), 69 (из $RbNO_3$) и 73 ккал (из $CsNO_3$). Из термохимических данных для $Ca(NO_3)_2$ получаем $-\Delta H_h^{NO_3^-} = 72,5$ и из $Ba(NO_3)_2 = 72$. Мы принимаем для иона NO_3^- среднее значение $-\Delta H_h^- = 72$ ккал г-ион.

Ион $HCOO^-$. Для теплоты растворения муравьинокислого калия HCOOK мы имеем в сводке Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. значение $\Delta H_m = 0,66$ ккал, моль, относящееся к концентрации 320 молей H_2O на моль соли и 18° (измерения Бертло). Энергия решетки HCOOK вычислена нами по критически отобранным К. Б. Яцимирским и А. Ф. Капустинским [16,17] термохимическим данным. $U_{реш.} = 174,1$ ккал, моль. В комбинации с теплотой растворения эта величина приводит к теплоте сольватации иона HCOO, равной $-\Delta H_h^- = 93$ ккал, г-ион. Аналогичные расчеты для HCOONa и $(HCOO)_2Ca$ приводят к $U_{реш.}$, соответственно равным 194 и 566 ккал, моль. Ориентировочные теплоты растворения HCOONa и $(HCOO)_2Ca$ для концентраций соответственно 150 H_2O и 360 молей H_2O на моль соли по сводке Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. равны $+0,4$ и $-0,7$ ккал, моль. Эти значения приводят к теплотам сольватации иона $HCOO^-$, равным 95 ккал (из HCOONa) и также 95 ккал (из $(HCOO)_2Ca$). Нами принято значение $-\Delta H_h^- = 94$ ккал/г-ион.

Ион CNS^-. Теплота сольватации этого иона рассчитана нами из термохимических данных для NaCNS и KCNS. Комбинируя данные А. Ф. Капустинского и К. Б. Яцимирского [16,17] для теплот образования газовых ионов K^+ (121,0), Na^+ (143,7) и CNS^- (−11,6 ккал) с теплотами образования соответствующих солей по сводке Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. (−47,40 ккал для KCNS; −40,36 ккал для NaCNS), мы получаем энергии решеток, соответственно равные 156,8 и 172,46 ккал/моль. Теплоты растворения экстраполированы нами на основании довольно надежных измерений Партингтона и Сопера [36] при 25°. Соответствующие ΔH_0 равны для KCNS: +5,79 и для NaCNS: +1,65 ккал/моль. Эти величины приводят к значениям $-\Delta H_h$, равным 72 ккал (из NaCNS) и 71 ккал (из KCNS). Нами принято значение $-\Delta H_h^- = 72$ ккал/г-ион.

Ион SO_4^{--}. Нами использованы здесь термохимические данные для двух солей: K_2SO_4 и $CaSO_4$. $U_{реш.}$ на основании расчета, опирающегося на критически отобранные [16,17] термохимические данные, равны соответственно 407 и 614 ккал/моль. Теплота растворения K_2SO_4 изучена автором и М. З. Прониной [38] при 25°, причем экстраполяция к $m = 0$ осуществлена на основе точных измерений в ультракалориметре Ланге. Для K_2SO_4 при 25° первая теплота растворения $\Delta H_0 = +5,677$ ккал/моль.

Теплота растворения $CaSO_4$, уже использованная выше, также известна достаточно хорошо: $\Delta H_0 = -5,14$ ккал/моль. Эти данные приводят для $-\Delta H_h$ иона SO_4^{--} к значениям 241 (из K_2SO_4) и 244 ккал (из $CaSO_4$). Нами принято среднее значение 243 ккал/г-ион.

Ион H^+. Для оценки значения химической теплоты сольватации протона мы воспользовались новыми нашими и литературными экспериментальными данными по термохимии HNO_3 и ее водных растворов и построили следующий цикл:

$$\begin{array}{ccc} HNO_3\,(г) & \xrightarrow{\Delta H_J} & H^{\cdot}\,(г) + NO_3'\,(г) \\ \lambda\uparrow & & \downarrow \Delta H_h^{\pm} \\ HNO_3\,(ж) & \xleftarrow{-\Delta H_0} & H^{\cdot}\,(aq) + NO_3'\,(aq) \end{array}$$

Отсюда $\Delta H_h^{\pm} = -\lambda - \Delta H_J + \Delta H_0$. Теплота испарения λ при 25° равна 9,36 ккал/моль (39). Теплоту ионизации HNO_3 (г) ΔH_J мы вычислили из теплоты образования HNO_3 (г), равной −31,99 ккал/моль [39], и теплот образования H^+ (г) (365,6 ккал по сводке Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др.) и NO_3^- (г) (−80,0 ккал по Яцимирскому [16]). $\Delta H_J = 317,6$ ккал/моль. Первая теплота растворения HNO_3 (ж) по нашим данным, подтвержденным измерениями Форсайта и Джиака [38], равна $\Delta H_0 = -7,97$ ккал/мол. Отсюда суммарная химическая теплота сольватации ионов H^+ и NO_3^- равна −335 ккал/моль. Аналогичное значение получается при вычислении из теплот образования газообразных и гидратированных ионов H^+ и OH^- по К. Б. Яцимирскому [23]. Вычитая из этой суммы принятое нами выше значение $\Delta H_h^{NO_3^-} = -72$ ккал/г-ион, получаем $-\Delta H_h^{H^+} = 263$ ккал/г-ион.

Старые значения 262 (Фаянс), 250 (Уэбб), 255 (Гаррик) (см. [18]). Теплоту гидратации протона вычисляли также Бофан [39] и Бриглеб [40]. Их расчеты отчасти основаны на данных, подвергшихся в последнее время пересмотру*. Если внести соответствующие исправления, то по Бофану $-\Delta H_h^{H^+}$, полученные из циклов с HF, HCl, HBr и HJ, соответственно равны 263, 266, 260 и 274 ккал/г-ион. Среднее значение 266 ккал/г-ион. Если же исключить наименее надежный, по мнению самого Бофана, цикл с HJ, то получаем 263 ккал/г-ион. Исправленные нами значения Бриглеба из трех циклов равны, соответственно, 264, 267 и 260 ккал, что дает в среднем 264 ккал/г-ион. В качестве наиболее вероятного мы принимаем $-\Delta H_h^{H^+} = 263$ ккал/г-ион.

Воспользуемся здесь случаем, чтобы сообщить также и исправленные нами в соответствии с новыми опытными данными значения сродства к протону NH_3, H_2O и OH^-, приводимые в указанной работе Бриглеба. $P_{NH_3} = -217,3$ ккал/моль (вместо −212); $P_{H_2O} = -183$ ккал/моль (вместо −184); $P_{OH^-} = -402$ ккал/г-ион (вместо −392).

Ион OH^-. Расчет теплоты сольватации этого иона из термохимических данных для NaOH, KOH и RbOH [23] приводит к значениям $-\Delta H_h$ 117; 115 и 115 ккал/г-ион. Исправленные нами в соответствии с новыми данными вычисления Гаррика [18] дают 117 ккал/г-ион. В работе А. Ф. Капустинского, И. А. Маколкина и Л. Кришталик [42]

---

* В частности, в этих работах использован подвергнутый нами выше критике прием разделения теплот сольватации ΔH_h^{i} на основе допущения равенства теплот сольватации ионов K^+ и F^-.

приводится цикл, включающий в себя испарение моля воды, его диссоциацию на газовые ионы H^+ и OH^-, сольватацию этих ионов и их рекомбинацию в жидкую воду. При подстановке в этот цикл нашего значения $\Delta H_h^{H^+}$ получаем $-\Delta H_h^{OH^-} = 117$ ккал/г-ион. Мы принимаем, как наиболее вероятное, значение — $\Delta H_h^{OH^-} = 116$ ккал/г-ион.

Ион H_3O^+. Использовав цикл

$$\begin{array}{ccc} H_2O\,(г) + H^+\,(г) & \xrightarrow{\Delta H^\circ} & H_3O^+\,(г) \\ \uparrow \lambda \quad \uparrow -\Delta H_h^{H^+} & & \downarrow \Delta H_h^{H_3O^+} \\ & \longrightarrow & H_3O^+\,(aq) \end{array}$$

и принимая по ван-Аркелю [18] теплоту реакции образования газообразного иона H_3O^+ из H_2O (г) и H^+ (г) равной -165 ккал, получаем с нашим значением для $\Delta H_h^{H^+}$ и $\lambda = 10{,}5$ ккал/моль теплоту сольватации иона H_3O^+ равной $-\Delta H_h^+ = 110$ ккал/г-ион.

Нами проведены также расчеты для ионов ClO_4^- и MnO_4^-. Они приводят к значениям теплот сольватации, соответственно равным -50 ккал/г-ион (для ClO_4^-) и -49 ккал/г-ион (для MnO_4^-). Этим числам мы приписываем приближенный характер и заключаем их в таблице в квадратные скобки.

В табл. 7 сведены химические теплоты сольватации рассмотренных ионов. Так же как и в табл. 2, для сравнения даны значения, принятые Берналом и Фоулером и (в круглых скобках) основанные на более новых термохимических данных значения, полученные методом разделения, принятым Берналом и Фоулером.

Таблица 7

Химические теплоты сольватации отдельных ионов в воде по данным автора и сравнение их с данными Бернала и Фоулера (см. выше в табл. 2 — аналогичные данные для ионов щелочных металлов и галогенов)

Ион	Радиус иона кристалл. или термохимич. (×) Å	$-\Delta H_h^i$ ккал/г-ион		Ион	Радиус иона кристалл. или термохимич. (×) Å	$-\Delta H_h^i$ ккал/г-ион	
		автор	Бернал и Фоулер			автор	Бернал и Фоулер
NH_4^+	1,43	79	87 (94)	H^+	—	263	276
Ag^+	1,13	109	162 (125)	H_3O^+	1,12	110	—
Tl^+	1,49	80	107 (108)	OH^-	1,53	116	—
Mg^{++}	0,78	470	490 (499)	NO_3^-	1,89*	72	—
Ca^{++}	1,06	375	410 (405)	ClO_4^-	2,36	[50]	—
Sr^{++}	1,27	338	376 (368)	CNS^-	1,95*	72	—
Ba^{++}	1,43	312	346 (328)	MnO_4^-	(2,40*)	[49]	—
Zn^{++}	0,83	528	528 (564)	$HCOO^-$	1,58*	93	—
Cd^{++}	1,08	476	462 (506)	SO_4^{--}	2,30*	243	—

Попытка расчета теплот сольватации, рассмотренных в предыдущем параграфе ионов, из энергии взаимодействия иона и диполя, координационных чисел сольватации и переменного радиуса молекулы воды

В этом параграфе мы делаем попытку распространить рассуждения и расчеты, проведенные на стр. 1743—47 для ионов щелочных металлов и галогенов, на только что рассмотренные ионы. Для анионов при этом получаются неожиданно хорошие результаты. Для одновалентных катионов расхождения с опытом оказываются значительно меньше, чем это можно было ожидать. В частности, в противоположность обычно высказываемому мнению, удовлетворительно укладываются в нашу схему ионы Ag^+ и Tl^+.

Значительное и притом своеобразное отклонение от простого электростатического расчета обнаруживают только двухвалентные ионы Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}.

Для ионов Ag^+, Tl^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Zn^{++} и Cd^{++} мы находим достаточно надежные значения радиусов в кристаллическом состоянии в сводках [26] и [25]. В табл. 7 эти радиусы приведены без всякой пометки. Для ионов NO_3^-, CNS^-, $HCOO^-$, SO_4^{--} кристаллографические радиусы нам неизвестны. Поэтому при расчетах нами использованы «термохимические» радиусы этих ионов, найденные нами методом, предложенным А. Ф. Капустинским [46] и К. Б. Яцимирским [47]. В таблице они отмечены звездочкой.

В результате такого расчета нами, например, получено и принято значение $r_{NH_4^+} = 1{,}43$ Å. Паулинг [44] приводит значение 1,48 Å; Б. В. Некрасов [45]—значение 1,43 Å.

Имеющиеся в литературе значения радиуса иона OH^- сильно расходятся между собою, колеблясь между 1,34 и 1,53 Å. Ван-Аркель путем расчета приходит к значению 1,34 Å [18], но этот расчет отягчен рядом допущений. К. Б. Яцимирский [47] дает «термохимический радиус» 1,40 Å, но выше мы видели, что энергетические данные для гидроксидов, повидимому, не очень надежны. А. Ф. Капустинский [48] косвенно вычисляет 1,4 ± 0,1 Å из энтропийных данных. Указываемая ошибка ± 0,1 позволяет считать возможным и значение 1,5 Å. Наиболее надежным кажется нам значение 1,53 Å, полученное Тейхертом и Клеммом [50] путем рентгеновского исследования высокотемпературной формы (300°) KOH, кристаллизующейся по типу NaCl, принятому за стандарт Гольдшмидтом.

Использовав указанные в табл. 7 радиусы ионов, мы провели расчет энергии взаимодействия одного диполя воды с ионом тем же путем, как это было сделано на стр. 1746 для ионов щелочных металлов и галогенов. И здесь расчет произведен дважды для каждого иона: принимая радиус молекулы воды равным 1,93 Å (жидкая вода) и 1,38 Å («ледяная» вода). Для диполя воды принята та же величина асимметрии 0,25 Å, что и в предыдущем расчете, т. е. при расчете для катионов к радиусу молекулы воды добавлялась, а в случае анионов вычиталась величина 0,25 Å.

Координационные числа рассматриваемых ионов, как и на стр. 1744, найдены из отношений радиусов иона к радиусам жидкой и «ледяной» воды. Рассмотрение полученных результатов привело нас к принятию следующего ряда координационных чисел в водном растворе:

Ион	Ag^+	Tl^+	NH_4^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}	Zn^{++}	Cd^{++}	H_3O^+
n_h	6	8	8	6	6	6	6	6	6	8
Ион	OH^-	NO_3^-	CNS^-	$HCOO^-$	SO_4^{--}					
n_h	8	8	8	8	8					

В табл. 8 в графе 2 приводятся химические теплоты взаимодействия — Δh_h одной молекулы воды в сольватной оболочке с ионом, в ккал/г-экв., полученные делением — ΔH_h^i табл. 7 на соответствующие координационные числа. Для двухвалентных ионов эти значения разделены, кроме того, пополам. В графах 3 и 4 приведены значения — Δf_h^i, вычисленные по уравнению (7) для одновалентных ионов, а для двухвалентных по аналогичному уравнению:

$$-\Delta f_h^i = \frac{-\Delta F_h^i}{n} = -\frac{z\mu eN}{R^2} = -\frac{2\cdot 127{,}06\cdot 10^{-16}}{(r_i + r_w \pm \beta)^2} \text{ ккал / г-ион.} \qquad (8)$$

Графа 3 рассчитана с $r_w = 1{,}93$ Å, графа 4 — с $r_w = 1{,}38$ Å; в обоих случаях учтена асимметрия диполя воды $\beta = 0{,}25$ Å.

Таблица 8

Сравнение экспериментальных и вычисленных по уравнениям (7) и (8) значений химических теплот взаимодействия некоторых ионов с одной молекулой воды (в ккал/г экв)

Ион	$-\Delta h_h$ опытн.	$-\Delta f_h$ вычисл. $r_w = 1{,}93$ Å	$-\Delta f_h$ вычисл. $r_w = 1{,}38$ Å	Ион	$-\Delta h_h$ опытн.	$-\Delta f_h$ вычисл. $r_w = 1{,}93$ Å	$-\Delta f_h$ вычисл. $r_w = 1{,}38$ Å
NH_4^+	9,88	9,75	18,57	Cd^{++}	39,75×2	24,66	35,92
				H_3O^+	13,75	11,67	16,80
Ag^+	18,17	11,60	16,68	OH^-	14,50	12,33	17,96
Tl^+	10,00	9,43	13,05	NO_3^-	9,00	9,97	13,94
Mg^{++}	39,16·2	29,00	43,76	CNS^-	9,00	9,64	13,40
Ca^{++}	31,25·2	24,21	35,12	$HCOO^-$	11,62	11,95	17,30
Sr^{++}	28,17·2	21,35	30,22	SO_4^{--}	15,18·2	16,04	21,60
Ba^{++}	26,00·2	19,50	27,14				
Zn^{++}	44,00·2	28,05	41,99				

На рис. 3 значения $-\frac{1}{\Delta h_h}\cdot 10^2$ из второго столбца табл. 8 нанесены как функция $(r_i + r_w \pm \beta)^2$. Прямые линии представляют собой теоретические прямые соответственно для уравнений (7) и (8).

Отклонения от прямой для одновалентных ионов в общем того же порядка, что и для ионов щелочных металлов и галогенов.

Отклонения для Ag^+ и Tl^+ значительно меньше отмечавшихся другими авторами [14, 42], базировавшимися для Ag^+ на преувеличенном значении опытного $-\Delta H_h$ Бернала и Фоулера (162 ккал вместо нашего 109 ккал). Несмотря на то, что эти ионы не относятся к ионам типа инертных газов, они удовлетворительно укладываются в нашу простую схему расчета.

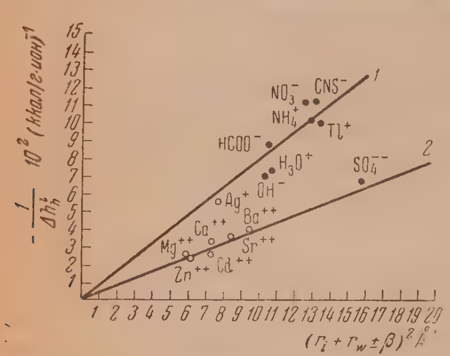


Рис. 3. *1* — теоретическая прямая для одновалентных ионов; *2* — теоретическая прямая для двухвалентных ионов. Черные кружки — $r_w = 1{,}93$ Å; светлые кружки — $r_w = 1{,}38$ Å

Из сравнения значений в столбцах 2, 3 и 4 следует, что для всех одновалентных ионов, включенных в таблицу, за исключением Ag^+, совпадение порядков опытных и вычисленных — Δh_h получается при введении в уравнение (7) радиуса жидкой воды $r_w = 1{,}93$ Å. В случае Ag^+, напротив, вода ближе к «ледяному» состоянию.

О двухвалентных ионах необходимо сделать следующие замечания. Значения — $\Delta h_{h(\text{оп.})}$ в столбце 2 табл. 8 относятся к 1 г-экв. ионов, т. е. при переходе к 1 г-иону должны быть умножены на два. В то же время значение — Δf_h [по уравнению (7)] в столбце 4 по смыслу уравнения относятся к 1 г-иону двухвалентных ионов (в уравнение введено $z = 2$). Именно эти значения удовлетворительно совпадают с опытными.

Формально это было бы объяснимо либо в том случае, если бы в уравнении (8) фигурировало z^2, либо если бы для этих ионов координационные числа сольватации были вдвое больше (т. е. $n = 12$ для ионов щелочно-земельных металлов и $n = 16$ для SO_4^{--}).

Первое предположение никак не может быть обосновано электростатически; второе — не может быть принято буквально из-за пространственных соображений.

Тем не менее, факт остается фактом: расчет дает приемлемые результаты для двухвалентных ионов только при удвоении вычисленных по уравнению (8) эффектов. При этом совпадение с опытом получается значительно лучше, чем в сложных вычислениях [14] и [41].

В табл. 9 сопоставлены вычисленные по уравнениям (7) и (8) и умноженные на соответствующие координационные числа химические энергии сольватации ионов с опытными значениями — ΔH_h^i. Сравнение с опытными энергиями — ΔF_h^i здесь не имеет смысла, так как различие лежит в пределах ошибки расчета и средние отклонения в процентах оказываются одинаковыми.

Таблица 9

Сравнение химических энергий сольватации, вычисленных по уравнениям (7) и (8), с опытными значениями теплот сольватации (набранные жирным шрифтом значения вычислены с $r_w = 1{,}38$ Å; остальные с $r_w = 1{,}93$ Å. Для Na^+ взято среднее из таких двух значений)

Ион	$-\Delta F_h$ выч. ккал	$-\Delta H_h$ оп. ккал	Разность в ккал	Разность в %
Li^+	96	121	—25	21
Na^+	95	98	— 3	3
K^+	82	80	+ 2	2,5
Rb^+	75	74	+ 1	1
Cs^+	69	63	+ 6	10
F^-	126	113	+13	12
Cl^-	81	79	+ 2	2,5
Br^-	77	72	+ 5	7
J^-	68	63	+ 5	8
Mg^{++}	525	470	+55	12
Ca^{++}	421	375	+46	12
Sr^{++}	363	338	+25	7

Ион	$-\Delta F_h$ выч. ккал.	$-\Delta H_h$ оп. ккал	Разность в ккал	Разность в %
Ba^{++}	326	312	+14	4,5
Zn^{++}	504	528	—24	4,5
Cd^{++}	431	476	—45	9
Ag^+	100	109	— 9	8
Tl^+	75	80	— 5	6
NH_4^+	78	79	— 1	1
H_3O^+	93	110	—17	15
OH^-	99	116	—17	14
NO_3^-	80	72	+ 8	11
CNS^-	77	72	+ 5	7
$HCOO^-$	96	93	+ 3	3
SO_4^{--}	257	243	+14	6

Среднее отклонение ΔF_h, вычисленных в [14], достигает 17%, в [41] 18 — 19% от опытных значений. В нашем случае среднее отклонение — 7,8%, т. е. вдвое меньше. При этом оно особенно велико у Li^+, F^-, Mg^{++}, Ca^{++}, H_3O^{++} и OH^-, т. е. у ионов, о специфичности сольватации которых говорилось выше Таким образом, расчет, основанный на простейших соображениях и до некоторой степени учитывающий индивидуальность ионов, приводит к неожиданно удовлетворительным результатам.

В табл. 10 мы приводим аналогичное табл. 6 сопоставление некоторых свойств ионов, рассмотренных в этом параграфе (см. стр. 1758).

Не исключена возможность, что подобно иону Na^+, рассмотренному выше (рис. 1), ионы щелочно-земельных металлов в своих сольватных оболочках имеют воду в состоянии, промежуточном между жидким и «ледяным». В пользу этого говорит, например, и то, что подвижность иона $\frac{1}{2}Mg^{++}$ близка к подвижности иона Na^+ (45,0 и 43,2), а подвижности $\frac{1}{2}Ca^{++}$, $\frac{1}{2}Sr^{++}$ и $\frac{1}{2}Ba^{++}$ отличаются от подвижности $\frac{1}{2}Mg^{++}$ далеко не так сильно, как подвижности K^+, Rb^+ и Cs^+ от подвижности Li^+ и Na^+. Повидимому, и в природе их сольватации нет такого резкого различия, как в случае Li^+, с одной стороны, и остальных ионов щелочных металлов — с другой.

Нам кажется, что приближенные рассуждения и вычисления этого параграфа могут быть использованы для качественной характеристики особенностей сольватных оболочек различных ионов еще и следующим

Таблица 10

Некоторые свойства ионов, рассмотренных в этом параграфе, при 25° C в водных растворах

Ион	$\bar{S}^0_{aq}$ [29] ($\bar{S}_{H^+}=0$)	$\bar{S}^0_{aq}$ $\bar{S}^0_{H^+}=-4{,}8$ э.е.	ΔS^0_h (округл.)	U_i 18° C	Ион	$\bar{S}^0_{aq}$ [29] ($\bar{S}_{H^+}=0$)	$\bar{S}^0_{aq}$ $\bar{S}^0_{H^+}=-4{,}8$ э.е.	ΔS^0_h (округл.)	U_i 18° C
Ag^+	17,54	12,74	—21	53,9	Zn^{++}	—25,7	—35,3	—66	2·45,6
Tl^+	30,5	25,7	—10	65,5	Cd^{++}	—15,6	—25,2	—61	2·45,9
NH_4^+	26,4	21,6	—	64,5	OH^-	—2,49	2,3	—	173,8
Mg^{++}	—32,7	—42,3	—72	2·45,0	NO_3^-	35,0	39,8	—	61,7
Ca^{++}	—12,7	—22,3	—53	2·51,6	CNS^-	—	—	—	56,6
Sr^{++}	— 6,3	—15,9	—49	2·54,0	$HCOO^-$	—	—	—	46,7
Ba^{++}	2,3	— 7,3	—42	2·55,0	SO_4^{--}	4,4	14,0	—	2·67,9

Примечание. См. примечание к табл. 6. Для ионов Mg^{++}, Ca^{++} и Sr^{++} значения $\bar{S}^0_{aq}$ в сборнике Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. исправлены в соответствии с работами [53] и А. Ф. Капустинского и И. П. Дезидерьевой [54]. Для многовалентных ионов $\bar{S}^0_{газ.}$ не могут быть вычислены удовлетворительно, поэтому $\Delta \bar{S}^0_h$ не приведены.

Таблица 11

Эффективные радиусы молекул воды (r_w эфф.) в сольватных оболочках различных ионов как характеристика сжатия или рыхлости сольватной оболочки (r_w в жидк. воде = 1,93 Å; r_w во льду = 1,38 Å)

Ион	r_w эфф. Å	Подвижн. U_i	Характер оболочки	Ион	r_w эфф. Å	Подвижн. U_i	Характер оболочки
Li^+	1,11	33	Сильное сжатие	F^-	1,50	—	Сжатие
Na^+	1,57	43,3	Сжатие	Cl^-	1,98	65,3	Нет сжатия
K^+	1,98	64,3	Нет сжатия	Br^-	2,05	67,4	Разрыхление
Rb^+	1,97	67,6		J^-	2,09	66,3	
Cs^+	2,10	65,5	Разрыхление	OH^-	1,68	174	Сжатие
NH_4^+	1,91	64,5	Нет сжатия	NO_3^-	2,12	61,7	Значительное разрыхление
H_3O^+	1,92	—	То же	CNS^-	2,06	56,6	Разрыхление
Ag^+	1,26	53,9	Сильное сжатие	$HCOO^-$	1,98	46,7	Нет сжатия
Tl^+	1,82	65,5	Нет сжатия	SO_4^{--}	2,04	67,9×2	Разрыхление
Mg^{++}	1,52	45,0·2					
Ca^{++}	1,54	51,6·2	Сжатие				
Sr^{++}	1,48	54,0·2					
Ba^{++}	1,45	55,0·2					
Zn^{++}	1,33	45,6·2	Сильное сжатие				
Cd^{++}	1,25	45,9·2					

образом: если отклонения вычисленных нашим упрощенным методом химических теплот сольватации от опытных значений условно отнести только за счет того, что радиус молекул воды r_w в различных сольватных оболоч-

ках неодинаков, то можно вычислить по уравнениям (7) и (8) значения r_w, приводящие при расчете к опытным данным.

Результаты такого вычисления приводятся в табл. 11.

Здесь $r_{w\,эфф}$ — эффективный радиус молекулы воды в первом слое сольватной оболочки данного иона. Для сопоставления в столбце 3 приведены подвижности.

Значения колеблются от 1,11 и 1,26 Å в случае Li^+ и Ag^+ до 2,12 Å в случае NO_3^-. В последнем столбце охарактеризовано состояние воды в оболочках: от «сильного сжатия» у Li^+ и Ag^+ через ряд промежуточных градаций до «значительного разрыхления» у NO_3^-, H_3O^+, CNS^-, J^-, Br^-, Cs^+.

В свете развитых выше представлений табл. 11 дает, с нашей точки зрения, логичную картину. В пределах возможностей приближенного расчета и схематической модели в эту картину удовлетворительно укладываются и различия в подвижностях ионов.

Выводы

1. На основе критически пересмотренных термохимических данных вычислены суммарные химические теплоты сольватации 57 пар ионов в водных растворах при бесконечном разведении и 25°.

2. Введено и различными путями обосновано положение о равенстве химических теплот сольватации ионов иода и цезия. На этой основе дан ряд теплот сольватации 27 отдельных ионов.

3. Вычислена асимметрия диполя молекулы воды, равная $\beta = 0,25$ Å.

4. Введены координационные числа сольватации, различные для разных ионов. Их реальность обоснована рядом аргументов.

5. Введено представление о переменном «эффективном» объеме молекул воды в сольватных оболочках ионов.

6. Показано, что при помощи простейшей формулы для энергии взаимодействия ион — диполь при использовании указанных выше представлений можно рассчитать химические энергии сольватации отдельных ионов, получая среднее отклонение от опытных данных около 8%.

7. Высказаны соображения об индивидуальных особенностях сольватации отдельных ионов.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета и
Технологический институт
им. В. М. Молотова

Поступила
6.XII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Fajans, Verhandl. Deutsch. phys. Ges., 21, 539, 703, 1919; Naturwiss., 9, 729, 1921.
2. E. W. Washburn, J. Rad., 493, 1908.
3. N. K. Dahr, Zs. Elektroch., 20, 57, 1914.
4. R. Fricke, Zs. Elektroch., 28, 161, 1922.
5. И. А. Казарновский, Сообщ. о научно-технич. работах в республике, 127, 187, 1930.
6. J. Baborovsky, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 10, 542, 1938.
7. E. Jozefowicz, Prezemysl. Chem., 23, 77, 1939.
8. В. А. Плесков, Усп. хим., 16, 254, 1947.
9. M. E. Darmois, Mém. des Sc. Phys., 48, Paris, 1946.
10. G. Körtum, Zs. Elektroch., 42, 287, 1936.
11. Н. К. Воскресенская и К. С. Пономарева, ДАН, 45, 5, 1944; Журн. физ. химии, 20, 433, 1946; Н. К. Воскресенская и Г. Н. Янковская, Сборник работ по физ. хим., стр. 263, Изд-во АН СССР, 1947.
12. Ю. Я. Каганович, и К. П. Мищенко, Журн. общ. химии, 21, 28, 1951; ДАН, 87, 89, 1952.
13. Е. Ланге и К. П. Мищенко, Zs. phys. Chem., A 149, 1, 1930.
14. J. Bernal a. P. Fowler, Journ. Chem. Phys., 1, 8, 1933.
15. А. Ф. Капустинский, Журн. общ. химии, 13, 497, 1943.
16. К. Б. Яцимирский, Изв. АН. СССР, ОХН, № 5, 453, 1947.

17. А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский, Журн. общ. химии, 19, 2191, 1949.
18. Ван-Аркель, Химич. связь с электростатич. точки зрения, ОНТИ, 1934, стр. 169—176.
19. К. П. Мищенко и А. М. Сухотин, Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 26, 203, 1951.
20. K. Fajans a. O. Johnson, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 668, 1942.
21. H. S. Frank a. A. L. Robinson, Journ. Chem. Phys., 8, 933, 1940.
22. Bleik, Journ. Chem. Phys., 2, 160, 1934.
23. К. Б. Яцимирский, Изв. АН СССР, ОХН, 6, 648, 1949; Журн. общ. химии, 20, 2134, 1950 и др. См. также его монографию Термохимия комплексных соединений, Изд-во АН СССР, 1951.
24. G. Stewart, Journ. Chem. Phys., 7, 869, 1939.
25. L. Pauling, Journ. Amer. Chem., Soc., 49, 765, 1927.
26. V. M. Goldschmidt, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 60, 1270, 1927.
27. Н. М. Барон и К. П. Мищенко, Журн. общ. химии, 18. 2067, 1948.
28. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949.
29. Grimm u. Herzfeld, Zs. Phys., 19, 149, 1923.
30. J. E. Mayer, Journ. Chem. Phys., 1, 270, 1933.
31. E. Lange u. R. Fuoss, Zs. phys. Chem., 125, 431, 1926.
32. E. Lange u. Z. Schnibata, Zs. phys. Chem., 149, 465, 1930.
33. J. de Boer a. E. Verwey, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 55, 448, 1936.
34. Butler a. Hiscocks, Journ. Chem. Soc. (Lond.), 128, 2554, 1926.
35. E. Schwartz u. H. Coblans, Zs. phys. Chem., A 176, 430, 1936.
36. J. Partington a. Soper, Phil. Mag., 7, 209, 1929.
37. К. П. Мищенко и М. З. Пронина, Журн. общ. химии, 6, 85, 1936.
38. W. Forsythe a. W. Giauque, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 48, 1942.
39. E. Boughan, Journ. Chem. Soc. (Lond.), 1403, 1940.
40. Briegleb, Naturwiss., 30, 469, 1940.
41. D. Eley a. M. Evans, Trans. Farad. Soc., 34, 1093, 1938.
42. А. Ф. Капустинский, И. А. Маколкин и Л. Кришталик, Журн физ. химии, 21, 125, 1947.
43. Butler, Electrocapillarity, London, 1940.
44. Л. Паулинг, Природа химич. связи, ГНТИ, 1947.
45. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 8-е изд. ГНТИ, 1948.
46. А. Ф. Капустинский, Журн. физ. химии, 5, 73, 1934.
47. К. Б. Яцимирский, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 453, 1947; № 4, 398, 1948.
48. А. Ф. Капустинский, ДАН, 32, 59, 1941.
49. Teichert u. Klemm, Zs. anorg. Chem., 246, 3, 1937.
50. Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 292, 1928.
51. H. D. Crockford a. J. L. Hall, Journ. Phys. a. Coll. Chem., 54, 731, 1950.
52. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, изд. 8, 1948, стр. 209.
53. C. Btephenson, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 1436, 1944; 68, 721, 1946.
54. А. Ф. Капустинский и И. П. Дезидерьева, Trans. Farad. Soc., 52, 69, 1946.

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ПАР+ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМАХ ИЗ ТРЕХ НЕОГРАНИЧЕННО СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Н. Д. Литвинов

А. В. Сторонкин [1], исходя из общего разбора условий равновесия в многокомпонентных системах, приводит уравнение равновесия для трехкомпонентных систем, которое при условии постоянства температуры может быть записано в следующем виде:

$$(v'' - v')\,d\pi = (x_1'' - x_1')\,d\left(\frac{\partial z}{\partial x_1}\right)_{\pi,\,T,\,x_2} + (x_2'' - x_2')\,d\left(\frac{\partial z}{\partial x_2}\right)_{\pi,\,T,\,x_1}, \qquad (1)$$

где v — молярные объемы пара и жидкости, π — общее давление пара смеси, z — термодинамический потенциал и x — молярные доли. Два штриха относятся к паровой фазе, один штрих — к жидкой фазе, а индексы внизу букв означают компоненты.

Уравнение (1) есть не что иное, как дифференциальное уравнение поверхности $\pi = f(x_1', x_2')$ при $T = \text{const}$.

Используя уравнение Сторонкина (1), можно сделать некоторые выводы. Если наложить еще условие $\pi = \text{const}$, то из (1) получается дифференциальное уравнение

$$(x_1'' - x_1')\,d\left(\frac{\partial z}{\partial x_1}\right)_{\pi,\,T,\,x_2} + (x_2'' - x_2')\,d\left(\frac{\partial z}{\partial x_2}\right)_{\pi,\,T,\,x_1} = 0, \qquad (2)$$

соответствующее изотермо-изобарам, представленным на рисунках в предыдущих сообщениях [2—6].

Отсутствие уравнения состояния системы не дает возможности окончательно раскрыть и проинтегрировать уравнение (2). В первом приближении можно использовать путь, примененный Партингтоном и А. В. Раковским [7], которые в качестве уравнения состояния взяли уравнение Клапейрона — Менделеева:

$$\pi V = RT.$$

Свободная энергия трехкомпонентной газовой смеси может быть представлена в виде:

$$F = -RT\ln V + RT\,[x_1\ln x_1 + x_2\ln x_2 + x_3\ln x_3] + x_1 g_1(T) + x_2 g_2(T) + x_3 g_3(T), \qquad (3)$$

где $g(T)$ суть функции только T.

Подставляя выражение свободной энергии из (3) и объем системы из закона Клапейрона — Менделеева в уравнение для термодинамического потенциала, а также учитывая, что $x_3 = 1 - x_2 - x_1$, после соответствующих преобразований получаем

$$z = -F + \pi V = RT\ln\pi + RT\,[x_1\ln x_1 + x_2\ln x_2 + (1 - x_1 - x_2)\ln(1 - x_1 - x_2)] + Lx_1 + Mx_2 + N,$$

где $L = [g_1(T) - g_3(T)]$, $M = [g_2(T) - g_3(T)]$ и $N = [g_3(T) + RT\ln(RT)]$.

Дифференцируя z при постоянных π и T, получаем

$$(\partial z]_{\pi,\,T} = [RT\ln x_1 - RT\ln(1 - x_1 - x_2) + L]\,dx_1 + \\ + [RT\ln x_2 - RT\ln(1 - x_1 - x_2) + M]\,dx_2. \tag{4}$$

Но при постоянных π и T термодинамический потенциал будет

$$z_{\pi T} = f(x_1, x_2),$$

откуда

$$(\partial z)_{\pi,\,T} = \left(\frac{\partial z}{\partial x_1}\right)_{\pi,\,T,\,x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x_2}\right)_{\pi,\,T,\,x_1} dx_2. \tag{5}$$

Сравнивая (4) и (5), имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial z}{\partial x_1}\right)_{\pi,\,T,\,x_2} &= [RT\ln x_1 - RT\ln(1 - x_1 - x_2) + L], \\ \left(\frac{\partial z}{\partial x_2}\right)_{\pi,\,T,\,x_1} &= [RT\ln x_2 - RT\ln(1 - x_1 - x_2) + M], \end{aligned} \tag{6}$$

дифференцируя (6), получаем для $T = \text{const}$

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\partial z}{\partial x_1}\right)_{\pi,\,T,\,x_2} &= \frac{RT}{1 - x_1 - x_2}\left[\frac{1 - x_2}{x_1}\,dx_1 + dx_2\right], \\ d\left(\frac{\partial z}{\partial x_2}\right)_{\pi,\,T,\,x_1} &= \frac{RT}{1 - x_1 - x_2}\left[\frac{1 - x_1}{x_2}\,dx_2 + dx_1\right]. \end{aligned} \tag{7}$$

Подставляя (7) в (2), приводя к общему знаменателю и учитывая, что

$$\frac{RT}{1 - x_1 - x_2} \neq 0,$$

получаем для жидкой фазы

$$x'_2\,[(x''_1 - x'_1)(1 - x'_2) + x'_1(x''_2 - x'_2)]\,dx'_1 + x'_1\,[(x''_2 - x'_2)(1 - x'_1) + \\ + x'_2(x''_1 - x'_1)]\,dx'_2 = 0. \tag{8}$$

Уравнение (8) есть дифференциальное уравнение изотермо-изобар и их проекций на горизонтальную плоскость координатной призмы. Поскольку в это уравнение входят величины x''_1 и x''_2, характеризующие состав пара и являющиеся функциями x'_1 и x'_2, то интегрирование возможно только после замены их соответствующими функциями.

Как известно,

$$p_i = \pi x''_i \quad \text{или} \quad x''_i = \frac{p_i}{\pi},$$

но по предыдущему [2]

$$p_i = P_i x_i e^f,$$

где f — это сокращенное обозначение показателя степени в расчетных уравнениях для тройных систем, описанных ранее [2], и являющееся функцией коэффициентов Маргулеса и молярных долей двух других компонентов. Тогда

$$x''_1 = \frac{P_1 x_1 e^f}{\pi} \quad \text{и} \quad x''_2 = \frac{P_2 x_2 e^{\varphi}}{\pi}. \tag{9}$$

Подставляя (9) в (8), учитывая, что

$$1 - x_1 - x_2 = x_3 \neq 0$$

и

$$\pi = P_1 x_1' e^f + P_2 x_2' e^\varphi + P_3 x_3' e^\psi,$$

после преобразований получаем окончательно

$$[P_1 e^f - P_3 e^\psi]\, dx_1' + [P_2 e^\varphi - P_3 e^\psi]\, dx_2' = 0. \qquad (10)$$

Как уже указывалось, f, φ и ψ суть функции x_1' и x_2', поэтому интегрирование этого уравнения в общем виде если и возможно, то весьма затруднительно. Если бы его удалось проинтегрировать, то получилось бы уравнение, описывающее семейство изотермо-изобар, отличающихся друг от друга величиною π. Располагая таким уравнением, можно было бы определить ряд свойств тройных систем, в частности установить степень влияния типа двойных систем на образование тройной азеотропы.

В частном случае, для идеальных систем, такое интегрирование провести возможно. Для идеальных систем

$$f = \varphi = \psi = 0.$$

Тогда (10) превращается в

$$dx_2' = -\frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3}\, dx_1'$$

и после интегрирования в

$$x_2' = -\frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3}\, x_1' + C.$$

Постоянная интегрирования C легко находится, если уравнение привести к одному знаменателю, раскрыть скобки, добавить и отнять величину $P_3 x_3'$. Тогда окончательно получаем *

$$x_2' = \frac{\pi - P_3}{P_2 - P_3} - \frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3}\, x_1'. \qquad (11)$$

Уравнение (10) можно написать в таком виде:

$$\frac{dx_2'}{dx_1'} = -\frac{P_1 e^f - P_3 e^\psi}{P_2 e^\varphi - P_3 e^\psi}. \qquad (12)$$

Если данная тройная система имеет тройную азеотропу, то проекции изотермо-изобар расположатся в виде семейства концентрических циклических фигур, часть которых, более удаленных от центра, не целиком находится в пределах координатного треугольника.

Положив в (12) производную равной нулю, получим уравнение:

$$P_1 e^f - P_3 e^\psi = 0. \qquad (13)$$

Это — уравнение геометрического места экстремумов циклических фигур по ординате.

Положив в (12) производную равной бесконечности, получим второе уравнение:

$$P_2 e^\varphi - P_3 e^\psi = 0. \qquad (14)$$

Это — уравнение геометрического места экстремумов циклических фигур по оси абсцисс.

---

* К этому же результату можно легче и проще придти непосредственно из закона Рауля $\pi = P_1 x_1' + P_2 x_2' + P_3 x_3'$. Применение уравнения (10) к идеальным системам в данном случае имело целью демонстрировать пригодность его при наличии возможности интегрирования.

Очевидно, что эти два геометрических места экстремумов пересекутся в центральной точке семейства циклических кривых, которая и есть тройная азеотропа.

Из уравнений (13) и (14) следует, что условием наличия тройного азеотропизма будет соотношение (15)

$$P_1 e^f = P_2 e^{\varphi} = P_3 e^{\psi}. \tag{15}$$

Состав азеотропной смеси также мог бы быть определен из (13) и (14). Поскольку f, φ и ψ суть функции x_1' и x_2', то система из двух уравнений с двумя неизвестными могла бы быть решена. Но общее решение весьма затруднительно, ввиду получающихся кубических уравнений. Если такое общее решение провести, то азеотропные концентрации представились бы в виде функций от давлений насыщенных паров чистых компонентов системы и коэффициентов Маргулеса для двойных систем, что, в свою очередь, дало бы возможность оценить влияние характера двойных систем на образование тройной азеотропы.

Для идеальных систем (15) превращается в

$$P_1 = P_2 = P_3. \tag{16}$$

Это значит: 1) тройной азеотропизм в идеальных системах должен иметь место при равенстве в давлениях пара чистых веществ и 2) ввиду отсутствия в уравнении (16) молярных долей концентрация азеотропной смеси неопределенна. Последнее вполне понятно, так как при равенстве давлений насыщенного пара чистых компонентов общее давление пара смеси изобразится горизонтальной плоскостью; следовательно, азеотропизм имеет место в любой ее точке.

Возвращаясь к формуле (11), можно отметить: 1) все изотермо-изобары идеальных систем располагаются взаимно параллельно, что следует из постоянства для данной системы коэффициента при x_1'; 2) при изменении π на одинаковые величины изотермо-изобары расположатся на одинаковом расстоянии друг от друга; иными словами, распределение их равномерное.

Если в (11) заменить x' на x'' из $Px' = \pi x''$, то получим уравнение:

$$x_2'' = \frac{P_2(\pi - P_3)}{\pi(P_2 - P_3)} - \frac{P_2(P_1 - P_3)}{P_1(P_2 - P_3)} x_1'', \tag{17}$$

выражающее прямые состава пара, равновесного с жидкостью, при задаваемом общем давлении π.

Из рассмотрения коэффициента при x_1'' можно заключить, что эти прямые также взаимно параллельны, но направлены под другим углом, чем изотермо-изобары. Поскольку в свободный член общее давление π входит и в числитель и в знаменатель, то распределение этих прямых по координатному треугольнику неравномерное.

Сравнивая уравнения (11) и (17), нетрудно видеть, что угловые коэффициенты $\operatorname{tg}\varphi'$ и $\operatorname{tg}\varphi''$ отличаются только одним множителем, и их отношение равно

$$\frac{\operatorname{tg}\varphi'}{\operatorname{tg}\varphi''} = \frac{P_1}{P_2}.$$

Это значит, что при $P_1 = P_2$ направление обеих серий прямых будет одинаковое.

Поскольку безразлично, которому компоненту будет присвоен тот или иной порядковый номер, то можно сформулировать так: если в идеальной системе имеются два компонента с одинаковым давлением пара, то все изотермо-изобары и прямые состава пара расположатся взаимно параллельно.

Если в тех же уравнениях (11) и (17) приравнять свободные члены, то

$$\frac{\pi - P_3}{P_2 - P_3} = \frac{P_2(\pi - P_3)}{\pi(P_2 - P_3)} \quad \text{и} \quad \pi = P_2.$$

Поскольку нумерация компонентов безразлична, можно сформулировать так: изотермо-изобары и прямые состава пара совпадают только у чистых компонентов.

Из этих двух формулировок следует, что при наличии двух компонентов с одинаковым давлением пара, в частности если два компонента нелетучи, на всей стороне координатного треугольника, лежащей между этими двумя компонентами, изотермо-изобара совпадает с прямой состава пара и любая двойная смесь будет азеотропной. При равенстве всех трех давлений пара чистых компонентов получим совпадение всех изотермо-изобар с прямыми состава пара. Иными словами, все бинарные и тройные смеси будут азеотропными — результат, который выше уже был получен другим путем.

Если бы удалось проинтегрировать уравнение (10), то аналогичные рассуждения можно было бы провести для любой тройной системы и оценить влияние типов двойных систем на тип системы тройной.

О законах Коновалова в применении к тройным системам

Не существует общепринятой системы для обозначения законов Коновалова. Разные авторы называют их по-разному. Например, А. В. Сторонкин [1] первым законом называет закон, касающийся азеотропизма, а вторым — закон изменения давления от изменения состава. А. В. Раковский [8] применяет противоположную систему.

Поскольку закон об азеотропизме является, как это ниже будет показано, более общим, то целесообразно его назвать первым.

Если азеотропную смесь определять как смесь, обладающую свойством образовывать равновесный пар, по составу тождественный с составом жидкости, то для азеотропной смеси будет справедливо

$$x_1'' = x_1', \quad x_2'' = x_2', \quad x_3'' = x_3'. \tag{18}$$

Как известно, при равновесии термодинамический потенциал z имеет минимальное значение; следовательно, его вторая производная не равна нулю. Тогда в силу соотношения (18) уравнение (1) превращается в

$$(v'' - v')\,d\pi = 0.$$

При температурах, ниже критической,

$$v'' - v' > 0;$$

откуда для азеотропной смеси получается

$$d\pi = 0.$$

Таким образом, первый закон Коновалова, данный им для двойных систем, полностью оправдывается и для тройных систем. А. В. Сторонкин [1] показал в общем виде, что этот закон должен быть справедлив для систем с любым числом компонентов и является совершенно общим, не имеющим исключений законом.

При постоянной температуре давление есть функция двух независимых переменных — концентраций:

$$\pi = f(x_1', x_2').$$

Как известно из математики, имеются четыре типа поверхностей, у которых полный дифференциал функции двух независимых переменных может быть равен нулю в соответствующей точке поверхности N.

1-й тип. Если разность

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2}\frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2}-\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2}\right)^2>0 \quad \text{при}\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2}>0,$$

то в точке N имеется абсолютный минимум; иными словами, все точки вокруг N в пределах некоторого небольшого расстояния имеют значение, большее чем N.

В применении к поверхности

$$\pi = f(x_1', x_2')$$

точка N есть азеотропа в минимуме.

2-й тип. Если разность

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2}\frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2}-\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2}\right)^2>0 \quad \text{при}\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2}<0,$$

то в точке N имеется абсолютный максимум и поверхность имеет вершину, высшая точка которой приходится в N. В применении к рассматриваемому случаю это будет азеотропа в максимуме.

3-й тип. Если разность

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2}\frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2}-\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2}\right)^2<0,$$

то это означает, что не имеет места «ни максимум, ни минимум». Это поверхность седлообразной формы, которая, если ее рассечь вертикальной плоскостью, параллельной одной горизонтальной координате через седловинную точку N, образует кривую с минимумом в N; при сечении плоскостью параллельно другой горизонтальной координате она образует кривую с максимумом в N.

Этот тип поверхностей не менее интересен, чем оба предыдущих, так как седловинная точка является также и азеотропной, ибо составы пара и жидкости в ней одинаковы.

В самом деле, уравнение изотермы для тройной равновесной системы можно написать также в следующем виде (А. В. Сторонкин) [1]):

$$\left[v''-v'-(x_1''-x_1')\frac{\partial V}{\partial x_1}-(x_2''-x_2')\frac{\partial V}{\partial x_2}\right]d\pi = \qquad (19)$$

$$=\left[(x_1''-x_1')\frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2}+(x_2''-x_2')\frac{\partial^2 z}{\partial x_1\,\partial x_2}\right]dx_1+\left[(x_1''-x_1')\frac{\partial^2 z}{\partial x_1\,\partial x_2}+(x_2''-x_2')\frac{\partial^2 z}{\partial x_2^2}\right]dx_2.$$

При постоянной температуре $\pi = f(x_1, x_2)$ и

$$d\pi=\left(\frac{\partial \pi}{\partial x_1}\right)_{x_2}dx_1+\left(\frac{\partial \pi}{\partial x_2}\right)_{x_1}dx_2. \qquad (20)$$

Сравнивая уравнения (19) и (20), получим

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial x_1}\right)_{x_2}=\frac{(x_1''-x_1')\frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2}+(x_2''-x_2')\frac{\partial^2 z}{\partial x_1\,\partial x_2}}{v''-v'-(x_1''-x_1')\frac{\partial V}{\partial x_1}-(x_2''-x_2')\frac{\partial V}{\partial x_2}},$$

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial x_2}\right)_{x_1}=\frac{(x_1''-x_1')\frac{\partial^2 z}{\partial x_1\,\partial x_2}+(x_2''-x_2')\frac{\partial^2 z}{\partial x_2^2}}{v''-v'-(x_1''-x_1')\frac{\partial V}{\partial x_1}-(x_2''-x_2')\frac{\partial V}{\partial x_2}}. \qquad (21)$$

Для седловинной точки частные производные равны нулю

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial x_1}\right)_{x_2} = 0, \quad \left(\frac{\partial \pi}{\partial x_2}\right)_{x_1} = 0,$$

и, следовательно, из (21) имеем

$$\begin{aligned} (x_1'' - x_1')\frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2} + (x_2'' - x_2')\frac{\partial^2 z}{\partial x_1\,\partial x_2} = 0 \\ (x_1'' - x_1')\frac{\partial^2 z}{\partial x_1\,\partial x_2} + (x_2'' - x_2')\frac{\partial^2 z}{\partial x_2^2}\,. \end{aligned} \tag{22}$$

Как уже указывалось, вторые производные от термодинамического потенциала не равны нулю в равновесной системе. Таким образом, равенства (22) могут быть выполнены только при условии: $x_1'' = x_1'$, $x_2'' = x_2'$, а следовательно, и $x_3'' = x_3'$, и смесь, изображаемая седловинной точкой, азеотропна, хотя и не находится в экстремуме.

На существование такой седловинной тройной азеотропы указывают Евелл и Вельх [9] в системе: метиловый спирт + хлороформ + ацетон.

4-й тип. Если разность

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2}\,\frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2}\right)^2 = 0,$$

то это — «случай неопределенный». Здесь имеем не экстремальную точку, а горизонтальную линию, являющуюся геометрическим местом точек экстремумов сечений, направленных только по одной координате. Примером может являться горизонтально расположенный полуцилиндр. Из этого полуцилиндра вырезана та часть, которая соответствует координатному треугольнику. Для любой точки горизонтальной линии, проведенной по верху (низу) полуцилиндра, справедливо

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} = 0, \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)_{x_1} = 0,$$

так как в направлении одной координаты эти линия проходит через максимумы (минимумы), а в направлении другой координаты функция остается постоянной.

В согласии с предыдущим имеем также и для рассматриваемого случая:

$$x_1'' = x_1', \; x_2'' = x_2' \; \text{и} \; x_3'' = x_3'.$$

Это значит, что любая точка на указанной горизонтальной линии является азеотропной, и для подобной системы вместо азеотропной точки имеется азеотропная линия. Примеров такого типа систем пока неизвестно, и надо полагать, что если они и существуют, то являются большой редкостью, так как для своего осуществления требуют строго одинаковых значений для давления пара в начале и в конце азеотропной линии; причем и в этом случае больше шансов линии искривиться и образовать азеотропную точку, чем сохранить азеотропную линию.

Резюмируя, можно сказать, что первый закон Коновалова без ограничений применим к тройным системам, а по утверждению А. В. Сторонкина [1] применим к системам из любого числа компонентов. Азеотропизм у тройных систем может проявляться в четырех формах: в экстремальных точках, образуя азеотропы либо в максимуме, либо в минимуме, в форме седловинной азеотропы, где экстремумы отсутствуют, и в форме азеотропной горизонтальной линии. Первые три формы наблюдались различными исследователями, четвертая форма никем не отмечалась, и существование ее мало вероятно.

Второй закон Коновалова, полученный им для двойных систем, можно, как известно, записать следующим образом:

$$\frac{dx''}{dx'} > 0 \tag{23}$$

или, что то же самое:

$$\frac{d\pi}{dx_1} > 0 \quad \text{при} \quad x'' > x'. \tag{24}$$

Эти две формулы могут быть соответственно истолкованы следующим образом:

По уравнению (23) — увеличение концентрации компонента в жидкости влечет увеличение его концентрации и в парах.

По уравнению (24) — увеличение концентрации компонента, богаче представленного в парах, чем в жидкости, ведет к увеличению общего давления пара.

Существует убеждение, что второй закон Коновалова, так же как и первый закон, может быть безоговорочно перенесен и на тройные системы.

Представляется якобы очевидным, что увеличение концентрации компонента в жидкости вызывает увеличение концентрации его и в парах или что прибавление компонента, имеющего большую концентрацию в парах, вызывает повышение общего давления пара в системе.

Так, например, такой авторитет в области гетерогенных равновесий, как Тамман [10], пишет: «Так как у тройных смесей пар всегда богаче тем компонентом, прибавление которого повышает общее давление, то... и т. д.».

На самом деле этой закономерности не наблюдается, она может соблюдаться, может и не соблюдаться.

Для простоты рассмотрим частный случай: пусть изменяется независимо только x_1', при условии неизменности x_2' (само собой разумеется, что x_3' также изменяется в соответствии с изменением x_1').

При условии неизменности x_1' уравнения (7) превращаются в

$$\begin{gathered} d\left(\frac{\partial z}{\partial x_1'}\right)_{\pi,\,T,\,x_2'} = \frac{RT}{1-x_1'-x_2'}\left[\frac{1-x_2'}{x_1'}\,dx_1'\right], \\ d\left(\frac{\partial z}{\partial x_2'}\right)_{\pi,\,T,\,x_1'} = \frac{RT}{1-x_1'-x_2'}\,[dx_1']. \end{gathered} \tag{25}$$

Подставляя (25) в (1), после некоторых преобразований имеем

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial x_1'}\right)_{T,\,x_2'} = \frac{RT}{(v''-v')(1-x_1'-x_2')}\left[\frac{x_1''(1-x_2')-x_1'(1-x_2'')}{x_1'}\right]. \tag{26}$$

В выражении (26) R, T, x_1' и $1-x_1-x_2=x_3$ — существенно положительные величины. При температурах ниже критической $v''-v'>0$, поэтому знак производной будет определяться только знаком числителя дроби в квадратных скобках

$$x_1''(1-x_2')-x_1'(1-x_2''),$$

при этом возможны четыре различные комбинации молярных долей, входящих в указанный числитель дроби. Эти четыре возможные комбинации представлены в табл. 1.

Из таблицы следует, что только в первом и четвертом случаях, там где знаки разностей $x_2''-x_2'$ и $x_1''-x_1'$ одинаковы, закон Коновалова соблю-

Таблица 1

Условия по		Производная
x_2	x_1	
$x_2'' > x_2'$	$x_1'' > x_1'$	$\frac{\partial\pi}{\partial x'_1} > 0$
$x_2'' > x_2'$	$x_1'' < x_1'$	$\frac{\partial\pi}{\partial x'_1} \gtrless 0$
$x_2'' < x_2'$	$x_1'' > x_1'$	$\frac{\partial\pi}{\partial x'_1} \gtrless 0$
$x_2'' < x_2'$	$x_1'' < x_1'$	$\frac{\partial\pi}{\partial x'_1} < 0$

дается. В двух остальных случаях он может оказаться пригодным, может оказаться непригодным, — все зависит от соотношения молярных долей.

Даже на основании разобранного частного случая можно утверждать, что второй закон Коновалова в тройных смесях не может считаться общим законом. А. В. Сторонкин [1], исходя из общих соображений, показал, что второй закон Коновалова действителен только для двойных смесей и недействителен для систем с числом компонентов более двух.

Заслуживает внимание еще один частный случай: независимо изменяется только x_1', а отношение x_2' к x_3' остается постоянным:

$$\frac{x_2'}{x_3'} = \frac{x_2'}{1 - x_1' - x_2'} = \delta = \text{const},$$

тогда

$$x_2' = \frac{\delta}{1+\delta}(1 - x_1') \quad \text{и} \quad dx_2' = -\frac{\delta}{1+\delta}dx_1'.$$

Подставляя эти выражения в (7), после преобразований находим

$$d\left(\frac{\partial z}{\partial x_1'}\right)_{\pi, T, x_2'} = \frac{RT}{x_1'(1 - x_1')}dx_1',$$

$$d\left(\frac{\partial z}{\partial x_2'}\right)_{\pi, T, x_1'} = 0.$$

Заменяя в (1) производные найденными их значениями, получим

$$\frac{d\pi}{dx_1'} = \frac{x_1'' - x_1'}{v'' - v'}\,\frac{RT}{x_1'(1 - x_1')}.$$

В этом равенстве все величины и разности, кроме $(x_1'' - x_1')$, положительны. Знак производной определится только разностью $(x_1'' - x_1')$. При $x_1'' > x_1'$ производная положительна, при $x_1'' < x_1'$ производная отрицательна. Следовательно, при условии $\frac{x_2'}{x_3'} = \text{const}$ второй закон Коновалова обязательно удовлетворяется, и система ведет себя в этом смысле как двухкомпонентная. Вероятно, что это обстоятельство сыграло свою положительную роль при попытке изучать равновесие тройной системы методом пересекающихся разрезов [11].

Для паровой фазы уравнения (7) примут вид:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x_1''}\right)_{\pi, T, x_2''} = \frac{RT}{1 - x_1'' - x_2''}\left[\frac{1 - x_2''}{x_1''}dx_1'' + dx_2''\right],$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x_2''}\right)_{\pi, T, x_1''} = \frac{RT}{1 - x_1'' - x_2''}\left[\frac{1 - x_1''}{x_2''}dx_2'' + dx_1''\right].$$

Подставив эти значения в (1), получим

$$(v'' - v')\,d\pi = \frac{RT}{1 - x_1'' - x_2''}\left\{\left[(x_1'' - x_1')\frac{1 - x_2''}{x_1''} + (x_2'' - x_2')\right]dx_1'' + \right.$$

$$\left. + \left[(x_1'' - x_1') + (x_2'' - x_2')\frac{1 - x_2''}{x_2''}\right]dx_2''. \right. \quad (27)$$

Выражение (26) при условии $x_2' = \text{const}$ может быть представлено в виде:

$$(v'' - v')\,d\pi = \frac{RT}{1 - x_1' - x_2'}\left[(x_1'' - x_1')\frac{1 - x_2'}{x_1'} + (x_2'' - x_2')\right]dx_1'. \quad (28)$$

Поделив почленно (27) на (28), после ряда преобразований получим

$$\frac{dx_1''}{dx_1'} = \frac{x_1''x_3''}{x_1'x_3'} - \frac{x_1''}{x_2''}\,\frac{x_2''(1 - x_1') - x_2'(1 - x_1'')}{x_1''(1 - x_2') - x_1'(1 - x_2'')}\,\frac{dx_2''}{dx_1'}.$$

Первый правый член полученного равенства безусловно положительный, второй член может изменяться как по величине, так и по знаку. Следовательно, в тройных системах возможно

$$\frac{dx_1''}{dx_1'} \gtrless 0.$$

Это значит, что второй закон Коновалова для тройных систем не удовлетворяется и в этой форме.

Рассмотрим несколько примеров несоблюдения второго закона Коновалова.

В помещенных ниже таблицах номера точек те же, что и в основных таблицах, приведенных в соответствующих прежних сообщениях. Состав паре вычислен из парциальных давлений основных таблиц.

Таблица 2

Система $CHCl_3 + CH_3COCH_3 + CS_2$ [3]

№ точек	Состав жидкости			Состав пара			Общее давление π в мм
	x_1'	x_2'	x_3'	x_1''	x_2''	x_3''	
54	0,1	0,1	0,8	0,054	0,176	0,770	391,2
39	0,6	0,2	0,2	0,432	0,133	0,435	265,9
44	0,1	0,2	0,7	0,040	0,246	0,714	407,1
31	0,5	0,3	0,2	0,322	0,218	0,460	275,2

При $x'_2 = 0,1$ имеем $x''_2 = 0,176$, т. е. $x''_2 > x'_2$. По второму закону Коновалова надо было ожидать, что увеличение x'_2 от 0,1 до 0,2 вызовет увеличение x''_2. Однако x''_2, наоборот, уменьшился от 0,176 до 0,133. Поскольку $x''_2 > x'_2$, то по закону Коновалова общее давление π также должно увеличиться. В действительности же оно уменьшилось от 391,2 до 265,9. Очевидно, в данном случае влияние изменения x'_1 и, в особенности, x'_3 оказалось сильнее влияния x'_2.

Аналогичное явление наблюдается для ацетона (x_2) и для двух других составов, приведенных в табл. 2.

Таблица 3

Система $CHCl_3 + CH_3COCH_3 + CH_2(OCH_3)_2$ [3]

Состав жидкости				Состав пара			Общее давление π в мм
№ точек	x_1'	x_2'	x_3'	x_1''	x_2''	x_3''	
17	0,4	0,5	0,1	0,313	0,511	0,176	199,0
14	0,1	0,6	0,3	0,034	0,479	0,487	287,1

Для ацетона (x_2) наблюдается то же явление, что и в предыдущем случае. При увеличении концентрации в жидкости от 0,5 до 0,6 в парах его концентрация снижалась от 0,511 до 0,479.

Таблица 4

Система $CHCl_3 + CH_2(OCH_3)_2 + CS_2$ [4]

Состав жидкости				Состав пара			Общее давление π в мм
№ точек	x_1'	x_2'	x_3'	x_1''	x_2''	x_3''	
17	0,4	0,5	0,1	0,192	0,607	0,201	328,2
14	0,1	0,6	0,3	0,027	0,580	0,393	464,7
12	0,3	0,6	0,1	0,123	0,690	0,187	360,4
9	0,1	0,7	0,2	0,029	0,670	0,301	449,0

В этой системе метилаль (x_2) снижает свою концентрацию в парах от 0,607 до 0,580 при увеличении его концентрации в жидкости от 0,5 до 0,6 и меняет концентрацию в парах от 0,690 до 0,670, в то время как в жидкости концентрация его возрастет от 0,6 до 0,7.

Таблица 5

Система $CH_2 (OCH_3) + CH_3COCH_3 + CS_2$ [4]

Состав жидкости				Состав пара			Общее давление π в мм
№ точки	x'_1	x'_2	x'_3	x''_1	x''_2	x''_3	
54	0,1	0,1	0,8	0,187	0,153	0,660	461,8
40	0,5	0,2	0,3	0,469	0,116	0,415	474,3
44	0,1	0,2	0,7	0,145	0,220	0,635	462,9
32	0,4	0,3	0,3	0,387	0,173	0,440	459,9

В этой системе ацетон (x_2), увеличивая концентрацию в жидкости от 0,1 до 0,2 в первом случае и от 0,2 до 0,3 во втором случае, соответственно снижает свою концентрацию в парах от 0,153 до 0,116, от 0,220 до 0,173.

Приведенные примеры достаточно убедительно доказывают неприменимость второго закона Коновалова $\frac{dx_1''}{dx_1'} > 0$ к тройным смесям. Что касается другой его формы $\frac{\pi}{dx_1'} \lesseqgtr 0$ при $x'' \lesseqgtr x'$, то в тройных смесях остается неясным, по какому из компонентов вести расчет. Поскольку все три компонента равноправны, и среди них всегда имеет место как $x'' < x'$, так и $x' < x''$, а также одновременные увеличения и уменьшения концентрации различных компонентов, то всегда можно выбрать такой компонент, считая по которому, можно как подтвердить, так и опровергнуть второй закон Коновалова.

Последнее соображение, по сути своей, и является показателем неприменимости второго закона Коновалова к тройным смесям.

Выводы

1. Используя уравнение равновесия А. В. Сторонкина для тройных систем, налагая дополнительное условие постоянства давления и пользуясь уравнением Клапейрона — Менделеева, получено дифференциальное уравнение изотермо-изобар в тройной смеси.
2. Это уравнение проинтегрировано для смесей, подчиняющихся закону Рауля.
3. То же уравнение использовано для определения условий появления тройного азеотропизма. Конечное решение получено только для систем, подчиняющихся закону Рауля.
4. Определено взаимное расположение изотермо-изобар и прямых состава пара в системах, подчиняющихся законам Рауля.
5. Первый закон Коновалова, касающийся азеотропизма, выведенный для двойных смесей, полностью сохраняет свою силу и в тройных смесях
6. В тройных смесях возможны четыре типа азеотропных систем: в абсолютном максимуме, в абсолютном минимуме, в седловинной точке и на горизонтальной линии — геометрическом месте экстремумов.
7. Первые три типа наблюдались различными авторами, четвертый тип никем не наблюдался, и существование его мало вероятно.
8. Второй закон Коновалова, касающийся связи между концентрациями компонента в жидкости и в парах, выведенный им для двойных смесей, в тройных смесях не действует. Соответствующая связь между концентрациями может быть, может и не быть. Исключение составляют смеси, расположенные на прямых линиях, соединяющих вершины координатного треугольника с противоположными сторонами. Если изменение состава жидкости осуществляется по такой прямой, то второй закон Коновалова полностью справедлив, и такие смеси являются в этом смысле как бы двойными.
9. Приводятся семь примеров в четырех различных системах несоблюдения второго закона Коновалова в тройных смесях.

Поступила
13.XII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сторонкин, Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем, Государственный университет, Ленинград, 1948.
2. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, 26, 898, 1952.
3. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, 26, 1144, 1952.

4. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, 26, 1152, 1952.
5. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, 26, 1405, 1952.
6. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, 26, 1561, 1952.
7. Дж. Р. Партингтон и А. В. Раковский, Курс химической термодинамики, Госхимиздат, 1932.
8. А. В. Раковский, Введение в физическую химию, ОНТИ, Москва, 1938
9. R. H. Ewell, L. M. Welch, Ind. Eng. Chem., 37, 1224, 1945.
10. Г. Тамман, Руководство по гетерогенным равновесиям, ОНТИ, Химтеорет, Ленинград, 1935.
11. Н. Д. Литвинов, Л. Я. Кондрашова, Журн. физ. химии, 25, 153, 1951.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЭТОГО ТИПА

Б. К. Вайнштейн

Дигидрат хлористого никеля $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ принадлежит к группе близких по структуре кристаллогидратов $MeCl_2 \cdot 2H_2O$, где Me = Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Интересная особенность этой группы состоит в том, что при близости элементарных ячеек и структурного мотива у кристаллов отдельных ее членов они, однако, не являются все изоморфными в точном смысле слова.

Ранее нами были определены электронографически структуры $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ и $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ [1]; структура $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ определена рентгенографически [2]; данные по размерам ячеек и оптическим свойствам кристаллов этой группы, позволяющие заключить о близости их структуры, имеются в работе Нейгауза [3]. Для $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ этот автор нашел ромбическую элементарную ячейку и сделал заключение, что данная структура изоморфна с ромбическим $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

Определение элементарной ячейки $NiCl_2 \cdot 2H_2O$

Препараты для исследования $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ готовились из водного раствора $NiCl_2$ концентрации 0,2% высушиванием при температуре $\sim 60^\circ$ (ниже 55° устойчив гексагидрат $NiCl_2 \cdot 6H_2O$). При этом на целлулоидной подложке образовывалась, как правило, пластинчатая текстура кристалликов $NiCl_2 \cdot 2H_2O$, расположенных одной кристаллографически важной гранью параллельно подложке, но беспорядочно распределенных по азимуту. Исследование было проведено от начала до конца только по электронограммам от текстур, так как электронограмм другого типа, облегчающих задачу расшифровки (например, точечных), получить не удалось

Методика полного определения ячеек низкосимметричных кристаллов по электронограммам от текстур сводится к следующему [4, 5]*.

Электронограмма является сечением обратной решетки кристалла в масштабе $L\lambda$ [6]. Трехмерная периодическая система узлов — обратная решетка монокристалла — при наличии текстуры переходит в систему колец, каждое из которых представляет как бы след узла, возникающий при вращении обратной решетки вокруг оси текстуры. Так как кристаллики текстуры лежат на подложке какой-то гранью (плоскостью-сеткой атомной решетки), то этой грани перпендикулярны узловые прямые обратной решетки (это не зависит от симметрии кристалликов, образующих текстуру.) Одна из этих прямых, проходящая через узел 000, является осью текстуры, другие при вращении переходят в систему цилиндров. Косое сечение этих цилиндров плоскостью дает на электронограмме систему эллипсов [6].

Эти эллипсы являются наиболее важным, но частным случаем отображения узловых прямых обратной решетки на электронограмме, т. е. одним из возможных типов интерференционных линий, вдоль которых располагаются рефлексы. Легко видеть, что наклонные узловые прямые обратной решетки, проходящие через ось текстуры, переходят при вращении в семейство конусов, а не проходящие через эту ось — в семейство однополостных гиперболоидов вращения (рис. 1). Таким образом, интерференционные линии электронограммы представляют собой, вообще говоря,

* Здесь мы кратко излагаем геометрическую картину образования электронограмм от текстур косоугольных кристаллов; вывод уравнений интерференционных линий и расчетных формул дан в [4,5].

плоские сечения линейчатых поверхностей вращения, т. е. кривые второго порядка. Сечения конусов будут либо парой прямых, проходящих через начало координат, либо гиперболами «первого рода»; сечения гиперболоидов вращения — гиперболами «второго рода» (рис. 1). Частными случаями интерференционных линий могут явиться параболы, окружности, пары параллельных прямых.

Плоские сетки обратной решетки отображаются на электронограмме в виде криволинейных сеток же, образованных пересечением интерференционных линий различного типа, что показано на рис. 2 — электронограмме косой текстуры от $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ (на которой мы подробнее остановимся далее). Выделение сеток усложняется обязательным наличием горизонтальной плоскости симметрии электронограммы [5], которую следует искусственно удалять, рассматривая рефлексы каждого эллипса через один.

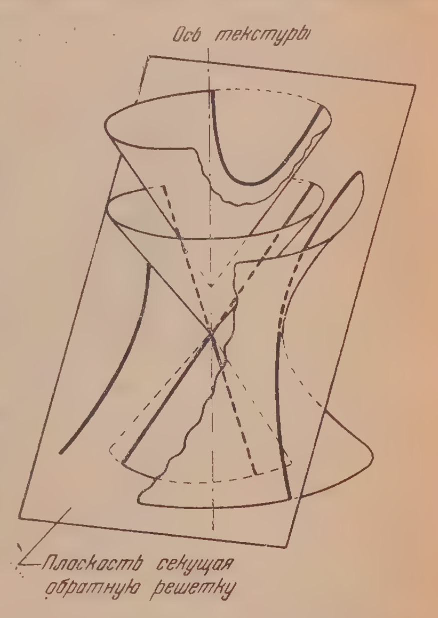


Рис. 1. Образование интерференционных линий электронограммы косой текстуры, отвечающих различным наклонным узловым прямым обратной решетки

В зависимости от ориентации сеток обратной решетки относительно оси текстуры мы получим соответствующие им криволинейные сетки электронограммы разных типов.

Сетки, проходящие через ось текстуры, отображаются сетками из эллипсов и гипербол первого рода (левая сетка рис. 2) или эллипсов и прямых (ортогональная в обратной решетке правая сетка рис. 2 из крупных кружков). Сетки, пересекающие ось текстуры в одной точке (т. е. наклонные к ней), отображаются, вообще говоря, в сетки из гипербол первого и второго рода. На рис. 2 справа показаны три сетки этого типа, расположенные одна над другой и отвечающие сдвигу на один период вдоль оси текстуры. Вследствие моноклинности структуры $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ одно семейство линий, образующих эти сетки, составлено прямыми, параллельными горизонтальной оси электронограммы.

Если бы решетка была ортогональной и расположенной координатной гранью параллельно подложке, то сетки такого типа, отвечающие сдвигу на один период вдоль оси текстуры, были бы сплюснуты и все их рефлексы были бы расположены на одной горизонтальной линии, т. е. на слоевой линии [6]. Таким образом, здесь мы имеем аналог слоевых линий электронограмм косых текстур от ортогональных решеток.

Наконец, вертикальные сетки обратной решетки, не проходящие через ось текстуры (т. е. параллельные ей), отображаются на электронограмме сеткой из эллипсов и гипербол второго рода — на рис. 2 справа «вертикальные» сетки, как бы уходящие от наблюдателя.

Теперь легко видеть, что и обратная решетка в целом, рассматриваемая как взаимное пересечение трех систем сеток, параллельных координатным плоскостям, отображается на электронограмме косой текстуры как некоторое криволинейное перспективное изображение (рис. 2 справа). Таким образом, несмотря на сложный переход от обратной решетки монокристалла к электронограмме косой текстуры — через «закручивание» первой и сечение получаемой системы колец плоскостью под косым углом, —

мы получаем в результате двумерное криволинейное изображение, позволяющее непосредственно «увидеть» на электронограмме обратную решетку и четко и наглядно проводить индицирование.

Рассмотрим теперь на примере $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ практический ход расшифровки электронограммы. Сначала по снимкам со стандартом измеряются межплоскостные расстояния d всех отражений. Затем на электронограмме следует выделить прямые интерференционные линии, проходящие через начало координат и образованные последовательными порядками отражений. В дальнейшем какие-то из них будут выбраны за координатные векторы обратной решетки. Присутствие отражений на горизонтальной оси электронограммы $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ указывает на наличие в обратной решетке прямоугольных сеток (сетки эллипсов и прямых справа на рис. 2). В случае достаточно сложной картины, каковой является электронограмма $NiCl_2 \cdot 2H_2O$, на которой вначале затруднительно даже выделение эллипсов, следует искусственно «выпрямить» электронограмму, т. е. перевести рефлексы в положение, отвечающее съемке под углом 90° (чего нельзя осуществить в реальной съемке, где максимально возможный угол равен $\sim$70°). Такой переход проще всего осуществить графически [5]. При этом сетки типа левой рис. 2, проходящие через ось текстуры, выявятся в неискаженном виде, т. е. эллипсам будут соответствовать вертикальные, а гиперболам первого рода — горизонтальные прямые.

Такие сетки уже легко разыскать во всей совокупности рефлексов «выпрямленной» электронограммы и приблизительно измерить их периоды и углы. Остается теперь установить взаимную связь всех сеток этого типа, проходящих через ось текстуры. Это можно сделать при помощи «сетки проекций» обратной решетки. Сетка проекций — это сетка, образуемая следами пересечения всех вертикалей обратной решетки с плоскостью, перпендикулярной оси текстуры. Поскольку каждой вертикали соответствует эллипс, то, используя набор величин их малых полуосей, можно графически или аналитически [4, 5] найти сетку проекций, и тем самым всю обратную решетку.

Рассчитать период вдоль оси текстуры t^* (а также вдоль любой интерференционной линии) можно [4] по формуле

$$t^{*2} = \frac{1}{2d_{l+1}^2} + \frac{1}{2d_{l-1}^2} - \frac{1}{d_l^2},$$

где d_{l-1}, d_l и d_{l+1} — межплоскостные расстояния трех последовательно лежащих вдоль данной интерференционной линии рефлексов (для эллипсов — через один). Такой расчет для $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ дал величину 5,39 kX⁻¹. Выделенная слева на рис. 2 сетка рефлексов имеет второй период 5,53 kX⁻¹, т. е. состоит почти из правильных ромбов. Однако целесообразнее произвести выбор осей a^* и c^* согласно стрелкам на рис. 2, выбирая за моноклинный угол наиболее близкий к прямому. Расчет этого угла по формуле

$$\cos\beta^* = \frac{d_l}{4c^*}\left(\frac{1}{d_{l+1}^2} - \frac{1}{d_{l-1}^2}\right)$$

даст величину $\beta = 91°30' \pm 10'$. При этом сетка $h0l$-рефлексов индицируется как центрированная ($h + l = 2n$) при периодах $a = 6{,}97$ и $c = 8{,}82$ kX.

Вектор b^* моноклинной решетки $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ лежит на горизонтальной оси электронограммы, причем первое отражение имеет $d = 3{,}45$ kX. Приняв эту величину за период, можно проиндицировать большинство рефлексов. Но в обратную решетку с таким периодом не укладывается целый ряд слабых отражений, которые, однако, превосходно индицируются при удвоенной величине $b = 6{,}90$ kX. Таким образом, $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ характеризуется следующей псевдоромбической ячейкой:

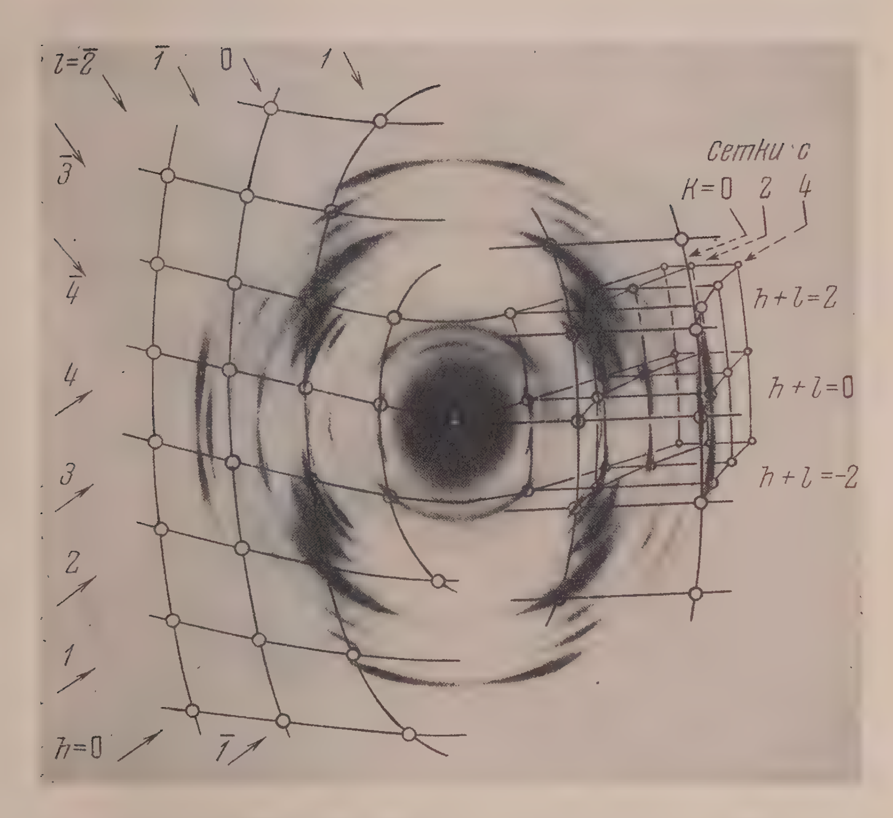


Рис. 2. Электронограмма косой текстуры от $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ (угол съемки 60°). Выделены различные типы интерференционных линий. Слева — сетка $h0l$ — отражений, справа — отображение всей обратной решетки на электронограмме как перспективное криволинейное изображение (слабые рефлексы, расположенные на периферической части снимка, не воспроизвелись при репродуцировании)

$$a = 6{,}97_{0\pm10}\ \text{kX} \quad (6{,}94 \pm 0{,}03);$$
$$b = 6{,}90_{0\pm10}\ \text{kX} \quad (3{,}45 \pm 0{,}02);$$
$$c = 8{,}81_{8\pm12}\ \text{kX} \quad (8{,}83 \pm 0{,}03);$$
$$\beta = 91°30' \pm 10' \qquad (90°).$$

В скобках приведены данные Нейгауза [3], рассчитанные этим автором по дебаеграмме. Незначительная моноклинность структуры, приводящая к различию d hkl и $hk\bar{l}$ отражений, что легко промерить на электронограмме, где эти рефлексы разделены (см. табл. 3), привела, очевидно, просто к расширению (за счет слияния) соответствующих линий дебаеграммы; и структура была ошибочно принята указанным автором за ромбическую. Вряд ли можно было найти на дебаеграмме те слабые рефлексы, которые заставляют удвоить величину $b = 3{,}45$ kX.

Таким образом, кристаллики $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ располагаются плоскостью (101) параллельно подкладке, а периодом вдоль оси текстуры является величина $d_{101} = 5{,}39$ kX. В соответствии с этим, индексы рефлексов, расположенных вдоль эллипсов, изменяются на величину 101. Например, идя по первому эллипсу снизу вверх (рис. 2 слева), мы проходим рефлексы $10\bar{3}$, $00\bar{2}$, $10\bar{1}$, 200. На выделенной справа части «перспективного отображения» обратной решетки легко видеть плоские сетки, отвечающие сдвигу на один период вдоль оси текстуры. Если бы мы выбрали ось текстуры за c^*, то эти сетки имели бы постоянное $l = \ldots\bar{1}$, 0, 1,... Легко видеть, что поскольку осью текстуры является вектор 101, то для указанных сеток имеет место соотношение $h + l = \ldots -2, 0, 2\ldots$ ($h + l = 2n$). Сдвигаясь вдоль оси b^*, мы последовательно проходим вертикальные сетки $k = 0$ (левая сетка рис. 2 — часть ее имеется и справа) и далее с $k = 2$, $k = 4$ (справа).

Определение структуры $NiCl_2 \cdot 2H_2O$

Число молекул в элементарной ячейке — $Z = 4$, электронографическая плотность $d_{эл} = 2{,}60$ ($d_{пикн} = 2{,}56$ [3]).

На электронограммах наблюдаются погашения hkl-рефлексов $h + k + l = 2n$. В соответствии с этим возможны моноклинные пространственные группы C_s^3, C_s^3 или C_{2h}^3 в объемноцентрированной установке I. Дальнейший анализ структуры (в согласии с указанием на ее голоэдричность [3]) показал, что наиболее вероятной пространственной группой $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ является $C_{2h}^3 - I\,2/m$. Рефлексы с $k = 2n$ являются в большинстве своем слабыми, поэтому в полной ячейке с $b = 6{,}90$ kX можно выделить, очевидно, две псевдоячейки с $b = 3{,}45$ kX, расположение атомов внутри которых отличается незначительно.

Близость размеров элементарных ячеек $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ с $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ (см. далее табл. 4), а также сходство электронограммы рис. 2 с одним из типов электронограмм, полученных ранее от дигидрата хлористого кобальта, указывают на сходство структурного мотива обоих соединений. Этот мотив заключается в следующем. Вдоль оси b $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ (оси c $CoCl_2 \cdot 2H_2O$) тянутся цепи из октаэдров, сцепленных ребрами; эти общие ребра образованы парами атомов Cl. Остальные две свободные вершины октаэдра, направленные вдоль оси c (b), заняты молекулами воды. Такие же цепи центрируют грань ac (ab) ячейки. Предварительный расчет интенсивностей подтвердил, что структура $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ построена именно таким образом.

Для уточнения координат атомов были оценены визуально (по снимкам с различными экспозициями) полные интенсивности более ста рефлексов. Переход от полных интенсивностей I к структурным амплитудам Φ был совершен по формуле

$$\Phi_{hkl}^2 = kp\,\xi I_{hkl},$$

где p — множитель повторяемости, ξ — горизонтальная координата рефлекса, I — его наблюдаемая полная интенсивность, k — множитель, постоянный для всех рефлексов, который в данном случае не учитывался, так как использовались относительные значения Ф [7].

Как видно из рис. 2, электронограмма косой текстуры $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ захватывает все $hk\bar{l}$ отражения и часть $hk\bar{l}$ отражений, однако другая часть hkl отражений, расположенная в конусе с раствором 90° — φ около оси текстуры 101 (где φ — угол съемки), отсутствует. Этот недостаток электронограмм косых текстур, который можно компенсировать, если удается получить снимки другого типа — точечные и от поликристалла, в данном случае удалось обойти косвенным путем.

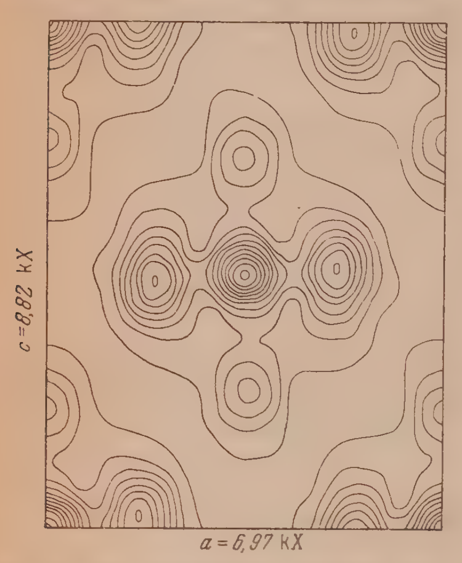


Рис. 3. Фурье-проекция потенциала на плоскость xz. Отчетливо выделяется координационный октаэдр вокруг Ni. Ионы Cl расположены не точно друг над другом, поэтому максимум от них несколько растянут

Нахождение координат атомов было проведено путем построения двумерных проекций и, далее, двумерных сечений трехмерного ряда Фурье [8].

Известно, что для построения двумерного синтеза приходится суммировать два ряда — из косинусов и синусов; амплитуды первого из них есть $\Phi_{h0l} + \Phi_{h0\bar{l}}$, второго — разности этих величин. Псевдоромбичность структуры $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ проявляется не только в близости угла β к 90°, но и в том, что амплитуды наблюдавшихся hkl и $hk\bar{l}$-рефлексов (в том случае, когда имеются оба рефлекса данной пары) в большинстве случаев являются близкими по величине; это указывает на тот факт, что отклонения атомов от ромбической псевдосимметрии не могут быть велики.

Строя ряд по одним лишь косинусам, т. е. используя все имеющиеся $\Phi_{h0l} + \Phi_{h0\bar{l}}$ и полагая в случае отсутствия Φ_{h0l} эту величину равной $\Phi_{h0\bar{l}}$, мы получили на картине синтеза некоторые «усредненные» положения пиков, которые, однако, за счет псевдосимметрии структуры, близки к действительным. Знаки для этого ряда были рассчитаны по описанной выше модели.

Ряд синусов с амплитудами $\Phi_{h0l} - \Phi_{h0\bar{l}}$, малыми по величине, должен сдвинуть пики ряда косинусов, уничтожив плоскости симметрии. Хотя эти сдвиги и незначительны, но именно они существенны для выяснения детальной картины структуры. Недостающие для построения полного ряда величины Φ_{h0l} были найдены следующим образом. Как станет ясно из дальнейшего, y — координаты атомов Ni и Cl кратны $^1/_4$, а H_2O — близки к этому. Поэтому плоскость $h4l$ обратной решетки повторяет плоскость $h0l$ обратной решетки, причем узлы первой имеют меньший вес лишь за счет атомного фактора. Следовательно, можно найти амплитуды неизвестных узлов $h0l$ по узлам $h4l$ (а эти рефлексы имеются на электронограммах все) по отношению

$$\frac{\Phi_{h0l}}{\Phi_{h0\bar{l}}} = \frac{\Phi_{h4l}}{\Phi_{h4\bar{l}}}.$$

Кроме того, расчет структурного множителя показывает, что величина этого отношения (в смысле больше или меньше единицы) обратна величине отношения $\frac{\Phi_{h2l}}{\Phi_{h2l}}$, а величины $h2l$-амплитуд также все известны. Таким образом по $h4l$- и $h2l$-амплитудам были найдены величины недостающих $h0l$-амплитуд, и стало возможным построить полный ряд по косинусам и синусам. Из 40 членов этого ряда около 10 было найдено указанным путем, а знаки рассчитаны по предыдущей «усредненной» проекции. На полученной таким образом xz-проекции структуры (рис. 3) ясно видны проектирующиеся вдоль цепей Cl октаэдры $NiCl_4 \cdot 2H_2O$, причем ионы Cl расположены не точно один над другим. Такая проекция допускает два варианта пространственного размещения атомов — цепи октаэдров могут быть нанизаны на двойные оси пространственной группы C_{2h}^3, причем между собой цепи соединяются двойными винтовыми осями (A), либо, наоборот, цепи нанизаны на винтовые оси, а соединяются между собою двойными осями (B); причем во втором случае атомы Ni попадают в центры симметрии, и тем самым октаэдры становятся центросимметричными. Выбор между этими вариантами был произведен путем расчета амплитуд рефлексов с нечетным k для обоих случаев и сравнения их с экспериментальными величинами. Это сравнение (рис. 5), на котором амплитуды расположены в порядке убывания d, полностью опровергает вариант A и хорошо подтверждает вариант B. Таким образом, при выборе начала координат в ином, по сравнению с Интернациональными таблицами, центре симметрии пространственной группы C_{2h}^3 (и объемно-центрированной ее установке) атомы занимают положения, указанные в табл. 1.

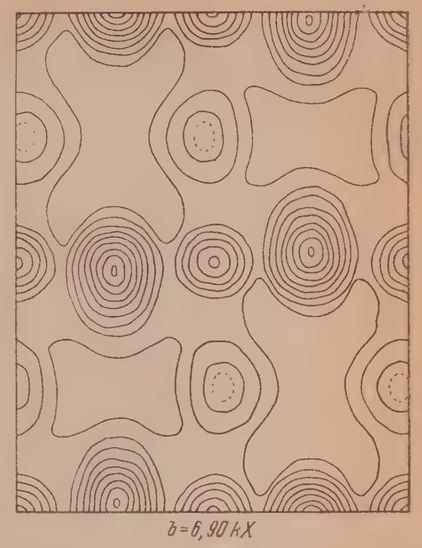


Рис. 4. То же, что рис. 3, для плоскости yz

Таблица 1

Атом	Кратность	Симметрия	Координаты	
Ni	4	В центре симметрии на винтовой оси	0 0 0; 0 $^1/_2$ 0	+ $^1/_2$ $^1/_2$ $^1/_2$
Cl_I	4	На плоскости симметрии	$x\,^3/_4\,y$; $\bar{x}\,^1/_4\,\bar{y}$	
Cl_{II}	4	То же	$x\,^1/_4\,y$; $\bar{x}\,^3/_4\,\bar{y}$	
H_2O	8	Общее положение	xyz; $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$; $x\,^1/_2 - y\,z$; $\bar{x}\,^1/_2 + y\,\bar{z}$	

Таблица 2

Атом	x	y	z
Cl_I	0,240	$^3/_4$	0,040
Cl_{II}	0,245	$^3/_4$	0,003
H_2O	—0,014	0,024	0,230

Семь параметров, определяющих положения атомов, были найдены построением yz-проекции Фурье (рис. 4) ($\bar{y}_{H_2O}$), а также $x0z$ и $x\,^1/_4\,z$-сечений трехмерного ряда с использова-

Таблица 3

Сопоставление экспериментальных и вычисленных амплитуд для $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ (d в kX)

d	hkl	$\Phi_{эксп.}$	$\Phi_{выч.}$	d	hkl	$\Phi_{эксп.}$	$\Phi_{выч.}$	d	hkl	$\Phi_{эксп.}$	$\Phi_{выч.}$	d	hkl	$\Phi_{эксп.}$	$\Phi_{выч.}$	d	hkl	$\Phi_{эксп.}$	$\Phi_{выч.}$
5,54	$10\bar{1}$	11,8	+10,5	2,16	$22\bar{2}$	6,7	+ 6,7	1,67	$41\bar{1}$	1,0	—1,1	1,38	$50\bar{1}$	2,2	+3,0	1,21	145	0	+1,5
5,42	011	2,0	— 1,3	2,12	222	7,0	+ 7,6	1,65	411	1,0	—0,2	1,37	501	2,8	+3,2	1,19	$52\bar{3}$	0	+0,4
4,91	110	0,5	0	2,14	$12\bar{3}$	2,0	+ 0,2	1,64	$40\bar{2}$	3,8	+4,7	1,37	$34\bar{1}$	0	+1,3	1,17	523	1,2	+1,6
4,41	002	12,5	+14,1	2,12	123	5,9	+ 4,6	1,65	$14\bar{1}$	3,4	+3,8	1,36	341	2,4	+2,9	1,19	$44\bar{2}$	2,2	+3,5
3,48	200	0,6	— 1,8	2,16	$21\bar{3}$	1,7	— 1,5	1,64	141	2,6	+3,2	1,38	$40\bar{4}$	3,1	+6,1	1,18	442	2,5	+4,2
3,45	020	1,1	— 2,0	2,03	$11\bar{4}$	1,2	— 2,0	1,61	042	4,9	+5,6	1,36	044	3,1	+6,2	1,17	$12\bar{7}$	0	+1,0
3,30	$11\bar{2}$	0,6	— 0,7	2,00	114	0	— 1,2	1,63	$32\bar{3}$	3,1	+3,8	1,35	026	0	—0,3	1,16	127	1,0	+2,0
3,25	112	0,7	— 0,7	1,96	$13\bar{2}$	0	+ 0,4	1,60	323	0,5	+0,2	1,32	$32\bar{5}$	3,9	+5,4	1,16	600	1,7	+0,5
2,96	$21\bar{1}$	0	— 2,1	1,95	132	0	+ 0,4	1,62	$23\bar{3}$	1,6	+2,0	1,28	325	1,4	+2,1	1,13	$16\bar{1}$	1,4	+1,6
2,90	211	1,6	+ 1,1	1,89	$32\bar{1}$	4,5	+ 4,4	1,56	420	0	—0,1	1,28	$52\bar{1}$	1,0	+2,9	1,12	161	1,4	+2,1
2,93	$12\bar{1}$	4,5	+ 4,0	1,87	321	4,2	+ 3,8	1,55	240	0	—0,4	1,27	521	1,0	+1,2	1,12	046	2	+2,7
2,90	121	7,2	+ 5,6	1,88	$20\bar{4}$	3,5	+ 1,5	1,54	$12\bar{5}$	1,4	+1,9	1,27	$24\bar{4}$	1,7	+0,6	1,11	062	0	—1,1
2,76	$20\bar{2}$	8,1	— 6,7	1,86	024	1,2	+ 0,3	1,52	125	5,6	+6,3	1,26	244	1,4	+0,4	1,10	008	2,0	+2,5
2,72	022	7,0	— 6,3	1,85	$30\bar{3}$	3,0	— 0,4	1,47	006	3,3	+3,9	1,27	$22\bar{6}$	1,7	+3,1	1,10	620	2,4	+4,9
2,73	$10\bar{3}$	6,3	+ 5,5	1,81	033	1,0	+ 1,2	1,46	$24\bar{2}$	3,1	—3,1	1,25	226	2,2	+3,5	1,09	260	2,5	+4,8
2,68	103	2,9	+ 0,5	1,74	400	8,8	+10,4	1,45	242	2,5	—2,7	1,27	$50\bar{3}$	2,2	+2,9	1,08	$54\bar{1}$	1,0	+2,1
2,70	013	4,5	— 3,9	1,73	040	10,5	+ 9,0	1,48	$42\bar{2}$	0	—2,7	1,26	$34\bar{3}$	0	—0,3	1,07	541	1,0	+2,3
2,45	220	15,2	+15,3	1,72	$10\bar{5}$	5,0	+ 6,8	1,46	422	1,5	—2,7	1,24	343	1,3	+2,1	1,06	$16\bar{3}$	1,7	+2,0
2,26	$30\bar{1}$	0	+ 2,1	1,70	105	0	+ 1,7	1,46	$14\bar{3}$	3,1	+3,0	1,25	$10\bar{7}$	1,0	—1,1	1,05	163	1,0	+0,7
2,23	301	2,8	+ 4,6	1,70	015	1	— 2,3	1,45	143	2,4	+0,5	1,23	107	1,0	+2,1	1,06	$26\bar{2}$	1,4	+3,1
2,22	031	2,2	+ 2,1	1,65	$22\bar{4}$	5,9	+ 8,4	1,42	$30\bar{5}$	0,5	+0,7	1,23	440	2,6	+5,2	1,06	262	1,8	+3,3
2,20	004	8,0	+11,1	1,62	224	5,3	+ 8,4	1,40	035	1,0	+2,2	1,22	$14\bar{5}$	1	+4,1	1,06	$20\bar{8}$	1,0	+0,6
																1,04	208	2,0	+1,2

нием всех имеющихся (более 100) амплитуд. По первому из этих сечений (более точно, чем по проекции) были определены x и z для H_2O по второму — x и z для Cl_I и Cl_{II}, поскольку здесь эти атомы дали каждый по отдельности свой пик, а не общий, как на проекциях. Значения параметров приведены в табл. 2.

Сопоставление вычисленных и экспериментальных амплитуд дано в табл. 3, где рефлексы расположены в порядке убывания d, но hkl и $hk\bar{l}$

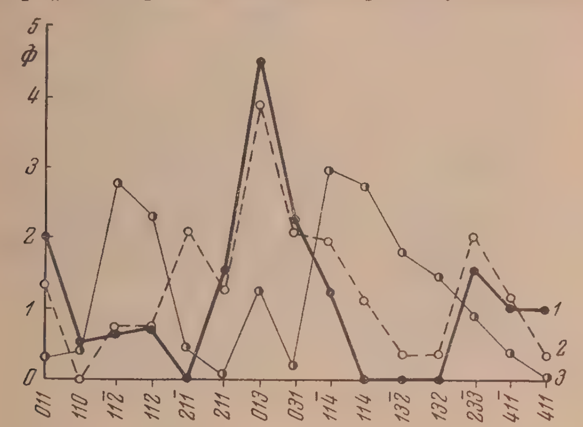


Рис. 5. Сопоставление вариантов *A* и *B* структуры по амплитудам с нечетным *k*. *1* — экспериментальные амплитуды; *2* — *B*; *3* — *A*

амплитуды поставлены рядом. При общем удовлетворительном совпадении следует отметить, что для дальних рефлексов расчетные значения идут, как правило, выше экспериментальных (при нормировке по ближним рефлексам). Возможно, что в этом сказывается действие температурного множителя, который не учитывался при расчете. Причину выпадения отдельных амплитуд из общей картины совпадения можно искать в рассеянии на атомах водорода, действие которых (а их 16 в ячейке, причем каждый рассеивает лишь в 4 раза слабее кислорода, а не в 8 — как в рентгенографии) может оказаться достаточно велико.

Описание структуры $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ и ее сравнение с другими структурами этого типа

На рис. 6 дано изображение структуры. Цепи, вытянутые вдоль оси b, состоят из октаэдров, общие ребра которых лежат в плоскости симметрии. Таким образом, имеется зеркальное, но не точное трансляционное равенство двух соседних октаэдров, что выражается в удвоенном, по сравнению с другими структурами этого типа (табл. 4), периоде b. В соответствии с этим ионы хлора в этом направлении расположены не по прямой линии, а зигзагообразной цепочкой.

Таблица 4

Структура	Симметрия	Ячейка
$MnCl_2 \cdot 2H_2O$	$C\,2/m$	$a = 7{,}40,\ b = 8{,}77,\ c = 3{,}70,\ \beta = 98°05'$
$CoCl_2 \cdot 2H_2O$	$C\,2/m$	$a = 7{,}32,\ b = 8{,}54,\ c = 3{,}58,\ \beta = 97°30'$
$NiCl_2 \cdot 2H_2O$	$I\,2/m$	$a = 6{,}97,\ c = 8{,}82,\ b = 6{,}90,\ \beta = 91°30'$
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	$Pb\,mn$	$a = 7{,}38,\ b = 8{,}04,\ c = 3{,}72$
$CdCl_2 \cdot 2NH_3$	$C\,mm$	$a = 8{,}18,\ b = 8{,}29,\ c = 3{,}96$

Сами цепи из октаэдров, если смотреть вдоль них, также несколько свернуты, причем поворот их определяется стерическим взаимодействием

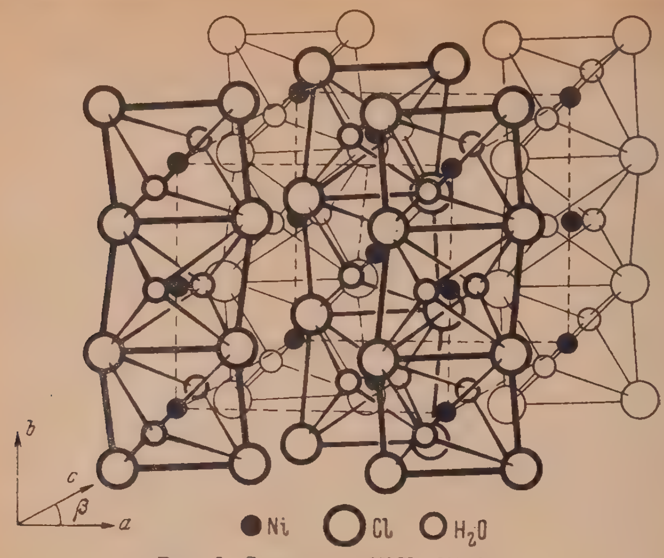


Рис. 6. Структура $NiCl_2 \cdot 2H_2O$

ионов Cl соседних цепей, касающихся друг друга (цепи преобразуются друг в друга двойными осями). Прежде чем анализировать межатомные расстояния в структуре $NiCl_2 \cdot 2H_2O$, остановимся несколько на других

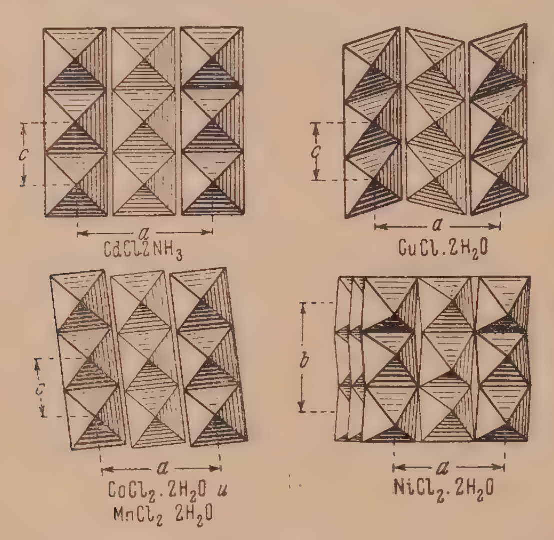


Рис. 7. Сходство структурного мотива $CdCl_2 \cdot 2NH_3$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ (и $MnCl_2 \cdot 2H_2O$) и $NiCl_2 \cdot 2H_2O$. Средняя вертикальная цепочка октаэдров, вычерченная более тонкими линиями, центрирует базисную грань ячеек. Передние вершины октаэдров заняты частицами H_2O (кроме $CdCl_2 \cdot 2NH_3$, где передняя вершина NH_3)

структурах этого типа, сравнение с которыми выпукло подчеркивает особенности данной структуры. Простейшая структура этого типа $CdCl_2 \cdot 2NH_3$ (табл. 4, рис. 7), в силу ионного характера связи и высокой сим-

метрии частицы NH_3 (которая, как и во многих других структурах, принимается здесь вращающейся), обладает ромбической ячейкой и высокой симметрией.

Как видно из табл. 4, переходные металлы — комплексообразователи дают в указанном ряду структуры, принадлежащие к одной и той же пространственной группе.

В дигидрате хлористой меди [2] (рис. 7) ковалентный характер центрального атома обуславливает искажение октаэдра. Отход одного из ионов Cl от Cu позволяет описывать структуру как состоящую из плоских крестов

$$Cl-\underset{H_2O}{\overset{H_2O}{\overset{|}{\underset{|}{Cu}}}}-Cl,$$

нанизанных по линии H_2O — Cu — H_2O на двойную ось. В этой структуре ясно проявляется стремление Cu образовывать плоские квадратные комплексы. Хотя расположение Cl вокруг Cu несимметрично, ромбическая симметрия структуры достигается здесь за счет выгодной взаимной упаковки цепей, причем цепь, центрирующая грань *ab*, соединена с цепью, идущей вдоль ребра *c* ячейки, плоскостью скользящего отражения *b*.

В определенной нами ранее структуре $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ [1] (рис. 7) все четыре Cl находятся на равном расстоянии от центрального атома Co, образуя правильный квадрат. Интересно здесь следующее — при ребре квадрата, равном 3,58 kX, половина его диагонали составляет 2,53 kX — как раз сумму ионных радиусов Co (0,72) и Cl (1,81). Таким образом, Co точно укладывается в середину между четверкой Cl, нисколько их не раздвигая. Казалось бы, цепи таких правильных октаэдров могут, как в $CdCl_2 \cdot 2NH_3$, упаковаться в ромбическую ячейку. Однако наличие молекулы воды в двух свободных вершинах октаэдра и ее взаимодействие с ионами Cl соседних цепей, с двумя из которых она образует водородные связи, делает структуру моноклинной, причем двойные оси структуры совпадают с двойными осями молекул воды. Аналогична структура $MnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Можно было бы ожидать полного изоморфизма $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ и $NiCl_2 \cdot 2H_2O$. Однако ион Ni имеет меньший, по сравнению с Co, размер: 0,69 kX, причем рассмотрение величин расстояний в октаэдре (табл. 5) показывает на более ковалентный характер связи Ni — Cl в этом соединении.

Таблица 5

Межатомные расстояния в структуре $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ (в kX) (в скобках сумма ионных радиусов)

В октаэдре				Между цепями			
$Ni-Cl_I$	2,43		(2,50)	Cl_I-Cl_{II}	3,61		(3,62)
$Ni-Cl_{II}$	2,43			Cl_I-Cl_I	3,62		
$Ni-H_2O$	2,04		(2,07)	$Cl_{II}-Cl_{II}$	4,32		
Cl_I-Cl_{II} верт.	3,47		(3,62)	Cl_I-H_2O	3,34;	3,61	(3,19)
Cl_I-Cl_{II} гориз.	3,41			$Cl_{II}-H_2O$	3,35	3,53	
Cl_I-H_2O	3,13;	3,26	(3,19)				
$Cl_{II}-H_2O$	3,17;	3,22					

Действительно, расстояние Ni — Cl, равное 2,43 kX, значительно меньше суммы ионных радиусов 2,50 kX, что указывает на ковалентный характер этой связи. Такое сближение вызывает и уменьшение расстояний Cl — Cl в комплексе до 3,41 и 3,47 kX. При этом молекула H_2O выталки-

вается сблизившимися Cl, и расстояние Ni — H_2O становится 2,04 kX, тогда как в $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ это расстояние было равно 1,93 kX. Расстояние в октаэдре Cl — H_2O совпадает с суммой ионных радиусов.

Интересно отметить, что хотя октаэдр $NiCl_4 \cdot 2H_2O$, находясь в положении с центром симметрии, ориентирован наклонно по отношению ко всем трем осям ячейки, он имеет (в пределах точности определения расстояний, которая составляет 0,03—0,04 kX) почти точно симметрию $4/mm$, т. е. Cl образуют вокруг Ni почти правильный квадрат, а частица H_2O расположена на прямой, перпендикулярной его плоскости.

При вертикальном размере ячейки 6,90 и соответствующем расстоянии в октаэдре 3,47 kX становится неизбежной не прямолинейная, а несколько зигзагообразная конфигурация цепей октаэдров. Что касается связи цепей между собой, то она, очевидно, является остаточной и осуществляется за счет соприкосновения Cl соседних цепей, причем поворот цепей и моноклинный угол как-раз обуславливаются сближением Cl до расстояния, в точности равного сумме ионных радиусов. Частицы воды имеют перед собой четыре Cl из соседних цепей, причем два из этих Cl отстоят от H_2O на расстояния более короткие, чем два других, но все же и кратчайшие расстояния больше суммы ионных радиусов. Возможно, что близость именно двух Cl к H_2O может служить указанием на наличие какой-то формы водородной связи.

Таким образом, найденная структура $NiCl_2 \cdot 2H_2O$, вместе с другими разобранными здесь структурами, представляет собой интересный пример устойчивости структурного мотива, определяемого в основном шестерной октаэдрической координацией катионов. При этом различия в характере центрального атома еще недостаточны, чтобы изменить весь план строения структуры, но оказываются достаточными для того, чтобы изменять ее симметрию и исключить наличие полного изоморфизма.

Выводы

По электронограммам косых текстур от $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ на основе разработанной теории таких снимков от косоугольных решеток определена элементарная ячейка, симметрия и расположение атомов этой структуры. Сравнительный кристаллохимический анализ позволяет выявить особенности строения структуры $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ и отличия ее от других структур этого типа.

Академия Наук СССР
Институт кристаллографии
Москва

Поступила
15.I.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. К. Вайнштейн, ДАН, 68, 301, 1949.
2. D. Harker, Zs. f. Kristallogr., 93, 136, 1936.
3. A. Neuhaus, Zs. f. Kristallogr., 98, 113, 1938.
4. Б. К. Вайнштейн, ДАН, 73, 103, 1950; 88, 288, 1952.
5. Б. К. Вайнштейн. Труды Ин-та кристаллогр. АН СССР, вып. 6, 173, 1951.
6. З. Г. Пинскер, Диффракция электронов, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 100 и далее.
7. Б. К. Вайнштейн, Труды Ин-та кристаллогр. АН СССР, вып. 6, 193, 1951.
8. Б. К. Вайнштейн и З. Г. Пинскер, ДАН, 64, 49, 1949.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДОФАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ: ОКИСЬ КАЛЬЦИЯ — КРЕМНЕЗЕМ

Н. А. Ландия и О. П. Мчедлов-Петросян

Система окись кальция — кремнезем является основой цементной технологии. Кинетика протекающих при нагревании смесей окиси кальция и кремнезема твердофазовых реакций изучалась поэтому неоднократно [1—4]. Имеющиеся в литературе данные по вопросу о виде возникающих при этих реакциях соединений часто противоречивы [1], критерия же, позволяющего судить о том, насколько правдоподобны те или иные заключения,— нет.

Настоящее исследование предпринято с целью установления термодинамических условий протекания возможных реакций, а также согласования имеющихся данных.

Опыт одного из авторов [5] по исследованию системы окись магния—кремнезем показал перспективность термодинамического изучения твердофазовых реакций; желательность дальнейших работ в этом направлении, по нашему мнению, несомненна.

В качестве исходных данных нами использованы величины, представленные в табл. 1, для составления которой привлечены различные источники [6].

Таблица 1

Соединение	ΔH_{298} кал/моль	ΔF_{298} кал/моль	$\Delta H_{превр.}$ кал/моль	$T_{превр.}$ °K
CaO	—151 700	—144 000	—	—
$SiO_2 - \alpha_{кварц}$	—207 707	—194 838	120	1140
$CaSiO_3 - \beta$	—377 900	—357 530	1260	1398
$Ca_2SiO_4 - \beta$	—539 500	—512 000	—	—
$Ca_3Si_2O_7$	—917 400	—868 886	—	—
Ca_3SiO_5	—688 100	—653 300	—	—

Примечания: 1. При отсутствии в источниках значения ΔF подсчет велся по формуле: $\Delta F = \Delta H - 0,298 \Delta S$. 2. Значение ΔH для $Ca_3Si_2O_7$ получено сравнением с данными для остальных силикатов. 3. Недостающие значения энтропий подсчитывались приближенно, путем сравнения и суммирования известных величин.

Пользуясь данными табл. 1, рассмотрим реакции:

1. $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$;
2. $2CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_2SiO_4$;
3. $3CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_3Si_2O_7$;
4. $3CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_3SiO_5$;
5. $CaSiO_3 + CaO \rightarrow Ca_2SiO_4$;
6. $Ca_2SiO_4 + SiO_2 \rightarrow 2CaSiO_3$;
7. $Ca_2SiO_4 + CaO \rightarrow Ca_3SiO_5$;
8. $Ca_3Si_2O_7 + CaO \rightarrow 2Ca_2SiO_4$;
9. $Ca_3Si_2O_7 + SiO_2 \rightarrow 3CaSiO_3$;
10. $3Ca_2SiO_4 + SiO_2 \rightarrow 2Ca_3Si_2O_7$;
11. $Ca_2SiO_4 + CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_3Si_2O_7$.

Результаты расчетов для указанных реакций даны с точностью до 10 кал. в табл. 2.

Для определения изменения ΔF от температуры использована известная формула:

$$\Delta F = \Delta H_0 - \Delta\Gamma_0 T \ln T - {}^1/_2 \Delta\Gamma_1 T^2 - {}^1/_2 \Delta\Gamma_2 T^{-1} + YT,$$

коэффициенты которой определяются из уравнения зависимости теплоемкости системы от температуры:

$$\Delta C_p = \Delta\Gamma_0 + \Delta\Gamma_1 T + \Delta\Gamma_2 T^{-2},$$

а ΔH_0 — из уравнения зависимости ΔH от T и известного ΔH_{298}.

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298} - \Delta\Gamma_0 T - {}^1/_2 \Delta\Gamma_1 T^2 + \Delta\Gamma_2 T^{-1}.$$

Таблица 2

Реакция	ΔH_{298}	ΔF_{298}	ΔF_{1000}	ΔF_{1140}	ΔF_{1200}	ΔF_{1400}	ΔF_{1600}	ΔF_{1700}
1	—18 390*	—18 690	—18 210	—18 100	—18 040	—17 910	—17 980	—18 020
2	—28 390*	—29 160	—33 920	—35 270	—35 870	—37 950	—40 240	—41 420
3	—46 880	—47 200	—47 710	—47 880	—47 970	—48 210	—48 800	—49 170
4	—25 290	—26 460	—28 770	—29 370	—29 630	—30 620	—31 760	—32 370
5	— 9 900	—10 470	—15 730	—17 180	—17 820	—20 050	—22 260	—23 400
6	— 8 590	— 8 220	— 2 490	— 940	— 250	2 130	4 280	5 380
7	3 100	2 700	5 140	—	6 200	7 300	8 440	9 000
8	— 9 900	—11 100	—20 140	—22 660	—23 770	—27 540	—31 630	—33 660
9	— 8 590	— 8 860	— 6 930	— 6 450	— 6 210	— 5 390	— 5 110	— 4 890
10	— 8 590	— 6 930	6 380	10 080	11 680	17 150	23 060	25 940
11	—18 490	—18 650	—13 770	—12 600	—12 080	-10 390	— 8 580	— 7 730

* Ф. И. Васенин [7], стр. 394, неправильно суммируя теплоты образования, ошибочно считает реакции получения ортосиликата и метасиликата из окислов **эндотермичными**.

Для определения хода изменения теплоемкости участвующих в реакциях составляющих с повышением температуры мы воспользовались уравнениями, дающими в интервале 1000—1700° К; ошибки 2—5%.

Для α-кварца $C_p = 14{,}41 + 1{,}94 \cdot 10^{-3}\, T$,

» α-тридимита $C_p = 13{,}64 + 2{,}64 \cdot 10^{-3}\, T$

» α-$CaSiO_3$ $C_p = 26{,}64 + 3{,}60 \cdot 10^{-3}\, T - 6{,}52 \cdot 10^5\, T^{-2}$

» β-$CaSiO_3$ $C_p = 25{,}85 + 3{,}94 \cdot 10^{-3}\, T - 5{,}65 \cdot 10^5\, T^{-2}$

» $Ca_3Si_2O_7$ $C_p = 55{,}80 + 17{,}30 \cdot 10^{-3}\, T$

» β-Ca_2SiO_4 $C_p = 41{,}26 + 5{,}34 \cdot 10^{-3}\, T$

» Ca_3SiO_5 $C_p = 49{,}85 + 8{,}62 \cdot 10^{-3}\, T - 10{,}15 \cdot 10^5\, T^{-2}$

» CaO $C_p = 11{,}67 + 1{,}08 \cdot 10^{-3}\, T - 1{,}56 \cdot 10^5\, T^{-2}$

Все уравнения взяты из последней сводки К. Келли [8]; исключение составляет уравнение для $Ca_3Si_2O_7$, полученное из расчета теплоемкостей по энтропиям [9].

На основе использованных данных выведены уравнения для реакций 1—11, из которых независимыми являются первые четыре, причем расчет велся с учетом тепловых эффектов превращения α-кварца выше 1140° K в α-тридимит* и β-$CaSiO_3$ выше 1400° K в α-$CaSiO_3$.

* В отличие от расчета для системы MgO — SiO_2 [5] здесь взят не α-кристобалит, а α - тридимит, так как присутствующая окись кальция является минерализатором, способствующим превращению α-кварц → α тридимит.

Результаты сведены на рисунке.

Выходящие за пределы точности нанесения точек изломы при 1000°, наблюдающиеся на рисунке для реакций с участием Ca_2SiO_4, объясняются наличием у последнего полиморфного превращения при 948° K*.

Реакция 1

$$\Delta F = -20347 - 0{,}56T\ln T - 0{,}29\cdot 10^{-3}T^2 + \frac{248000}{T} + 6{,}05T \quad \text{До } 1140\text{°K}$$

$$\Delta F = -20890 - 1{,}33T\ln T + 0{,}06\cdot 10^{-3}T^2 + \frac{248000}{T} + 11{,}55T \quad \text{До } 1400\text{° K}$$

$$\Delta F = -18796 - 0{,}54T\ln T - 0{,}11\cdot 10^{-3}T^2 + \frac{204500}{T} + 4{,}59T \quad \text{До плавления}$$

Реакция 2

$$\Delta F = -28444 - 3{,}51T\ln T - 0{,}62\cdot 10^{-3}T^2 - \frac{156000}{T} + 19{,}55T \quad \text{До } 1140\text{° K}$$

$$\Delta F = -28987 - 4{,}28T\ln T - 0{,}27\cdot 10^{-3}T^2 - \frac{156000}{T} + 25{,}04T \quad \text{До } 1700\text{° K}$$

Реакция 3

$$\Delta F = -43369 + 8{,}03T\ln T - 5{,}09\cdot 10^{-3}T^2 - \frac{234000}{T} - 54{,}5T \quad \text{До } 1140\text{° K}$$

$$\Delta F = -44454 + 6{,}49T\ln T - 4{,}39\cdot 10^{-3}T^2 - \frac{234000}{T} - 43{,}51T \quad \text{До плавления}$$

Реакция 4

$$\Delta F = -27407 - 0{,}43T\ln T - 1{,}72\cdot 10^{-3}T^2 + \frac{273500}{T} + 3{,}06T \quad \text{До } 1140\text{° K}$$

$$\Delta F = -27950 - 1{,}2T\ln T - 1{,}37\cdot 10^{-3}T^2 + \frac{273500}{T} + 8{,}56T \quad \text{До плавления}$$

Реакция 5

$$\Delta F = -8097 - 2{,}95T\ln T - 0{,}33\cdot 10^{-3}T^2 - \frac{404000}{T} + 13{,}49T \quad \text{До } 1400\text{° K}$$

$$\Delta F = -10192 - 3{,}74T\ln T - 0{,}16\cdot 10^{-3}T^2 - \frac{360500}{T} + 20{,}45T \quad \text{До } 1700\text{° K}$$

Реакция 6

$$\Delta F = -12250 + 2{,}39T\ln T + 0{,}04\cdot 10^{-3}T^2 + \frac{652000}{T} - 7{,}45T \quad \text{До } 1140\text{° K}$$

$$\Delta F = -12793 + 1{,}62T\ln T + 0{,}39\cdot 10^{-3}T^2 + \frac{652000}{T} = 1{,}95T \quad \text{До } 1400\text{° K}$$

$$\Delta F = -8603 + 3{,}2T\ln T + 0{,}05\cdot 10^{-3}T^2 + \frac{565000}{T} - 15{,}86T \quad \text{До плавления}$$

Реакция 7

$$\Delta F = 1037 + 3{,}08T\ln T - 1{,}1\cdot 10^{-3}T^2 + \frac{429500}{T} - 16{,}51T \quad \text{До плавления}$$

Реакция 8

$$\Delta F = -13520 - 15{,}05T\ln T + 3{,}85\cdot 10^{-3}T^2 - \frac{78000}{T} + 93{,}6T \quad \text{До } 1700\text{° K}$$

Реакция 9

$$\Delta F = -17673 - 9{,}71T\ln T + 4{,}22\cdot 10^{-3}T^2 + \frac{978000}{T} + 72{,}64T \quad \text{До } 1140\text{° K}$$

$$\Delta F = -18214 - 10{,}48T\ln T + 4{,}57\cdot 10^{-3}T^2 + \frac{978000}{T} + 78{,}14T \quad \text{До } 1400\text{° K}$$

$$\Delta F = -12029 - 8{,}11T\ln T + 4{,}06\cdot 10^{-3}T^2 + \frac{847500}{T} + 57{,}34T \quad \text{До плавления}$$

---

* Между 298 и 1000°K значения ΔF не рассчитывались.

Реакция 10

$\Delta F = -1405 + 26{,}59T\ln T - 8{,}32\cdot10^{-3}T^2 - 167{,}63T$ До 1140° К

$\Delta F = -1948 + 25{,}82T\ln T - 7{,}97\cdot10^{-3}T^2 - 162{,}14T$ До плавления

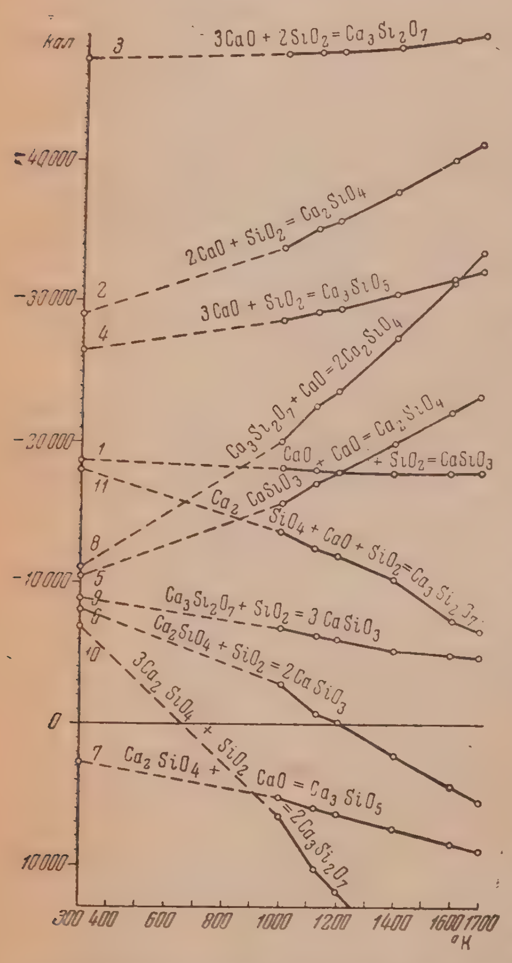
Реакция 11

$\Delta F = -14925 + 11{,}54T\ln T - 4{,}47\cdot10^{-3}T^2 - \frac{78000}{T} - 74{,}04T$ До 1140° К

$\Delta F = -15468 + 10{,}77T\ln T - 4{,}12\cdot10^{-3}T^2 - \frac{78000}{T} - 68{,}54T$ До плавления

Рассмотрение таблицы и рисунка показывает, что первичным продуктом взаимодействия, вероятнее всего, является $Ca_3Si_2O_7$. Последний, однако, переходит по реакции 8 в Ca_2SiO_4.

Ортосиликат, образование которого в качестве первичного продукта также вероятно (реакция 2), как видно из 6, 7 и 10, устойчив по отношению к CaO и SiO_2. Поэтому, пока в смеси имеется достаточный приток окиси кальция к границе раздела фаз, будет образовываться $Ca_3Si_2O_7$, переходящий затем за счет диффундирующего CaO в Ca_2SiO_4. Когда окиси кальция останется мало, т. е. реакция 8 протекает в меньшей степени, образующийся $Ca_3Si_2O_7$ сохранится лучше, что соответствует обычному накоплению этого соединения при длительных выдержках [3].



При малых концентрациях окиси кальция наиболее вероятным процессом образования $Ca_3Si_2O_7$ является взаимодействие Ca_2SiO_4, CaO и SiO_2 (реакция 11), так как последние два компонента будут, очевидно, встречаться в решетке разделяющего их слоя ортосиликата или хотя бы на его поверхности. Это также подтверждает благоприятное влияние длительности выдержки на образование $Ca_3Si_2O_7$ [3].

Из рисунка видно, что метасиликат не может образоваться в значительном количестве в случае использования обычного кварца до полного исчезновения окиси кальция. При наличии большого количества последней метасиликат неустойчив (реакция 5) и в этом отношении наблюдается аналогия с расчетами по системе $MgO - SiO_2$ [5]. При малых концентрациях окиси кальция, как следует из сказанного выше, условия более благоприятны для протекания реакции 11.

После полного исчезновения окиси кальция единственной реакцией, приводящей к образованию метасиликата, выше 1000—1100° должна быть реакция 9. Такое положение не достигнуто ни в одном опыте П. С. Ма-

мыкина и С. Г. Златкина [3], у которых всегда остается непрореагировавшим значительное количество окиси кальция (до 10% и выше от исходного), чем и объясняется отсутствие метасиликата в их опытах (см. таблицы работы [3]).

В случае же использования каких-либо других форм кремнезема, обладающих большей дисперсностью, а следовательно, и другими термодинамическими свойствами [10], может измениться картина в отношении реакции 6. В этом случае и выше 1000—1100° С образование метасиликата станет вполне возможным не только по реакции 9, но также за счет ортосиликата и кремнезема. Это отчетливо видно по порядку величины разности теплот образования кристаллических и аморфных форм кремнезема. С таким явлением мы, очевидно, имеем дело в опытах Яндера [2], применявшего осажденный кремнезем. Из таблиц, приводимых этим автором [2], видно, что метасиликат образуется за счет ортосиликата, но только после связывания основного количества окиси кальция, даже в случае особо благоприятных условий для контакта фаз.

Условия получения трехкальциевого силиката из окислов неблагоприятны из разностей ΔF для реакции 3 и 4 видно, что образовавшийся по реакции 4 трехкальциевый силикат должен при наличии SiO_2 переходить в $Ca_3Si_2O_7$:

$$Ca_3SiO_5 + SiO_2 \rightarrow Ca_3Si_2O_7.$$

Последний же переходит в Ca_2SiO_4, который согласно реакции 7 вполне устойчив к избытку CaO. Данные для реакции 7 подтверждаются наблюдаемым при долгой выдержке распадом трехкальциевого силиката.

Таким образом, полученный за счет реакции в твердой фазе чистый трехкальциевый силикат термодинамически неустойчив сравнительно с другими рассматриваемыми соединениями. Синтез трехкальциевого силиката многократным обжигом при 1550° С, с быстрым охлаждением и истиранием в порошок после каждого обжига [11] не противоречит сказанному, так как условия проведения опытов не соответствуют принятым нами для расчета и могли вызвать резкие изменения свойств системы, не поддающиеся подсчету. Кроме того, в смеси содержалось около 1,5% примесей [11].

Выводы

На основании термодинамического изучения:

1. Дается количественное обоснование последовательности образования различных соединений при твердофазовых реакциях в системе CaO — SiO_2.

2. Приводятся уравнения для подсчета свободных энергий 11 возможных реакций в системе CaO — SiO_2.

3. Дается объяснение кажущихся противоречий в результатах исследований ряда авторов.

Академия Наук Грузинской ССР
Институт металла и горного дела
и Политехнический институт
им. С. М. Кирова
Тбилиси

Поступила
18.I.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Будников и А. С. Бережной, Реакции в твердых фазах, М., Промстройиздат 1949, стр. 66.
2. W. Jander u. E. Hoffmann, Zs. anorg. allg. Chem., 218, 211, 1934.
3. П. С. Мамыкин и С. Г. Златкин, Журн. физ. химии, 9, 393, 1937.
4. П. П. Будников и Д. П. Бобровник, Тр. 3-го совещ. по эксперим. минер. и петрограф., М., 1940, стр. 223.

5. О. П. Мчедлов-Петросян, Журн. физ. химии, 24, 1299, 1950.
6. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, М., Изд-во АН СССР, 1949; W. Lange, Die thermodynamiitzch Eigenschaften der Metalloxyde, Berlin, 1949; M. A. Mosesman a. K. S. Pitzer, Journ. Amer. Chem. Soc., **63**, 2348, 1941; W. A. Roth u. H. Troitzch, Zs. anorg. Chem., **260**, 337, 1949; S. A. Todd, Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 3277, 1951.
7. Ф. И. Васенин, Журн. прикл. химии, **21**, 383, 1951.
8. K. K. Kelley, Bull. Bureau of Mines, **476**, 1949.
9. Н. А. Ландия, Журн. физ. химии, **25**, 927, 1951.
10. В. А. Киреев, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 19, 134, 1949.
11. С. Д. Окороков, Взаимодействие минералов портландцементного клинкера в процессе твердения цемента, М.— Л., Стройиздат, 1946, стр. 6.

СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА НА БРОМИСТОСЕРЕБРЯНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ*

Н. М. Зайдман

При освещении одного из двух идентичных электродов, погруженных в раствор электролита, возникает, как известно, разность потенциалов, называемая фотовольтаическим эффектом. Это явление было открыто Беккерелем [1].

Изучение фотовольтаического эффекта на галоидосеребряных электродах производилось различными авторами в растворах неорганических солей и кислот при освещении интегральным светом ртутной дуги или лампы накаливания. Так, Шеппард и Ванслоу [2] изучали эффект на бромистосеребряных электродах, погруженных в раствор KBr. При этом освещенный электрод сначала заряжался отрицательно, а затем знак менялся на обратный. Ими же было показано, что если электроды погружены в раствор вещества, являющегося акцептором галоида, то перезарядки не наблюдается. (Например, в растворы желатины или нитрита натрия $NaNO_2$.) Явление перезарядки электродов Шеппард и Ванслоу связывают поэтому с выделением галоида на поверхности слоя галоидного серебра при освещении. Влияние желатины на светочувствительность электродов и спектральное распределение эффекта не изучалось.

Согласно данным работ К. В. Чибисова, А. А. Титова, А. А. Михайловой [3] при взаимодействии желатины с бромистым серебром образуется металлическое серебро, которое влияет на светочувствительность фотослоя. С другой стороны, из работ Эггерта и Клейншрода [4] следует, что при созревании происходит рост спектральной чувствительности фотослоя в длинноволновой части спектра.

Следует ожидать поэтому, что в результате взаимодействия желатины с бромистым серебром на поверхности электродов возможны изменения величины эффекта и его спектрального распределения. Представляло интерес изучение изменения спектрального распределения эффекта на галоидосеребряных электродах, погруженных в раствор желатины, в зависимости от времени созревания. Исследование указанной зависимости может послужить связующим звеном между результатами оптических и химических исследований процесса созревания.

Установка и методика исследования

Установка состояла из трех частей (рис. 1): ординарного стеклянного монохроматора *М*, двухступенчатого фотоэлектрооптического усилителя или фотореле *У*, приспособления для субъективного отсчета показаний гальванометра *О*.

Основные трудности, которые были преодолены нами, состояли в создании высокочувствительного прибора для регистрации эффекта. Попытка применить ламповый вольтметр, собранный по мостиковой схеме, окончилась неудачно, так как величина эффекта была значительно меньше порога чувствительности вольтметра (10^{-5}—10^{-6}V).

Простой фотоэлектрооптический усилитель также не давал достаточной чувствительности. Задача была решена созданием двухступенчатого оптического усилителя. Тщательнейшей механической, акустической, электрической и тепловой изоляцией системы и установкой первого гальванометра в несколько переуспокоенном режиме удалось достигнуть коэффициента усиления $k \approx 10^3$ и чувствительности по э.д.с. 10^{-8}—10^{-9}V.

Препараты готовились по методу приготовления стандартных галоидосеребряных электродов [5]. На платиновые электроды электролитически наносился слой серебра из цианисто-серебряной ванны. Посеребренные электроды тщательно промывались в бидистилляте в течение 4—5 дней. Затем электроды бромировались электролитически из раствора бромистоводородной кислоты. После этого следовала тщательная промывка, аналогичная предыдущей.

* Более удачным следует признать термин «фотоэлектрохимический эффект», уже принятый в нашей литературе. См., например, Журн. физ. хим., 24, 366, 1950; 26, 509, 1952 и др. *Редакция.*

Включение миллиамперметра в цепь позволяло достаточно точно определять количество образовавшегося бромистого серебра и толщину слоя последнего. Толщина слоя варьировалась в тех же пределах, в которых изменяется размер зерен фотографической эмульсии (10^{-4} — 10^{-6} см).

Электроды погружались в сосуд с 3% раствором желатины и устанавливались на выходе монохроматора таким образом, чтобы освещаемый электрод, находясь на пути монохроматического пучка, закрывал от света второй электрод. Электроды подключались к первому гальванометру фотоэлектрооптического усилителя.

Измерения призводились через каждые 10 mμ в видимой части спектра от 400 до 750 mμ при спектральной ширине щели 4 mμ в синей части спектра и 15 mμ в красной части спектра.

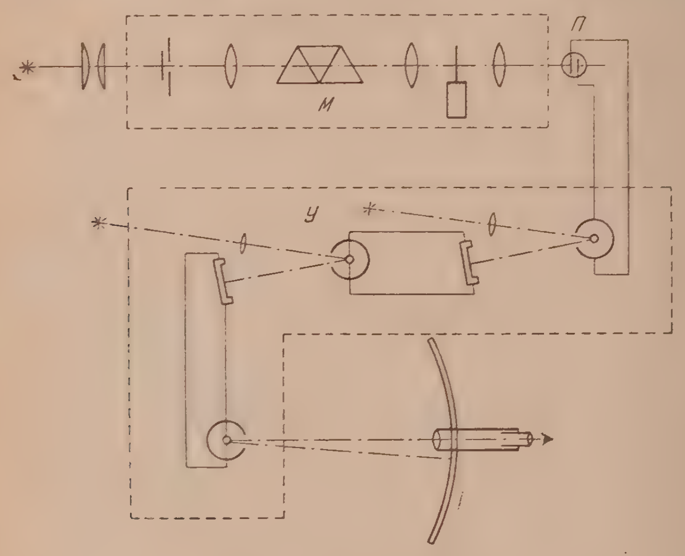


Рис. 1. Схема установки

При более детальных исследованиях измерения производились через каждые 5 mμ при спектральной ширине щели 2 mμ в синей части спектра и 8 mμ в красной части спектра.

Созревание протекало в течение 6—8 дней при комнатной температуре (20°). Промеры производились каждые два дня.

Результаты измерений пересчитывались на равную энергию нормального спектра.

Результаты исследования

Исследовалась зависимость спектрального распределения эффекта на AgBr-электродах от времени созревания. Знак эффекта у таких препаратов отрицательный. Результаты исследования представлены на кривых (рис. 2). Как видно из кривых, в спектре фотовольтаического эффекта наблюдаются две полосы: коротковолновая двойная с максимумами у 430 и у 470 mμ и длинноволновая с максимумом около 600 mμ.

В процессе созревания для слоев различной толщины наблюдается рост длинноволновой полосы, коротковолновая практически не изменяется. Эти полосы наблюдались ранее другими авторами, изучавшими спектр абсорбции и спектральное распределение внутреннего фотоэффекта [6—12]. Лишь в работе Е. А. Кириллова и А. С. Фоменко коротковолновая полоса получилась разделенной на два максимума [9].

С изменением толщины слоя коротковолновая и длинноволновая полоса изменяются по-разному. В то время как коротковолновая полоса резко зависит от толщины слоя, длинноволновая практически не изменяется (рис. 3).

Представляло интерес исследовать такие препараты, которые заведомо не содержали бы избытка серебра. Для этой цели в препараты электроли-

тически вводился избыток брома. Избыточный бром находился, повидимому, в виде адсорбированных атомов или молекул. В то время как знак эффекта у препаратов, содержащих избыток серебра, — отрицательный, знак

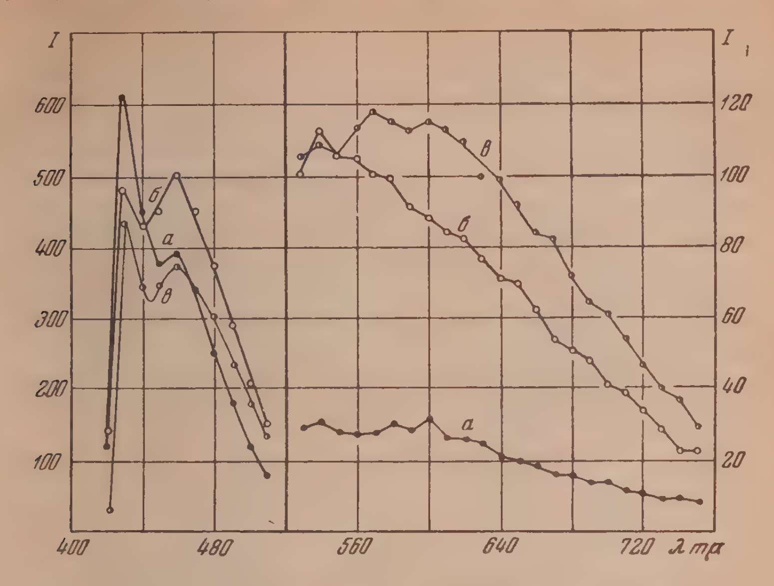


Рис. 2. Зависимость спектрального распределения эффекта от времени созревания. *а* — до созревания, *б* — после 2 дней созревания, *в* — после 4 дней созревания. *I* — величина эффекта в относительных единицах

эффекта у препаратов с избыточным бромом — положительный. На рис. 4, *а* видно, что наряду с переменой знака эффекта у препаратов с избыточным

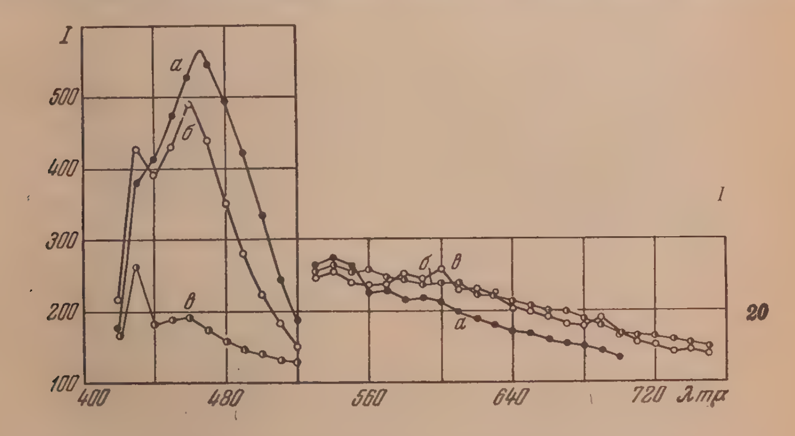


Рис. 3. Зависимость спектрального распределения эффекта от толщины слоя: *а* — при толщине слоя 3, $6 \cdot 10^{-6}$ см; *б* — $2 \cdot 10^{-5}$ см; *в* — $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ см

бромом наблюдается ряд полос. В процессе созревания по мере удаления брома и образования избыточного серебра знак эффекта становится отрицательным. Наблюдается рост длинноволновой полосы (рис. 4, *б*).

Согласно данным К. В. Чибисова с сотрудниками [3] желатина действует как восстановитель в процессе созревания. Можно ожидать поэтому, что некоторые другие восстановители будут действовать аналогично жела-

тине. Было проведено изучение изменения в спектре эффекта при созревании в растворе двухвалентного марганца [$Mn(CH_3COO)_2$], являющегося сильным восстановителем. Изучение показало, что после погружения

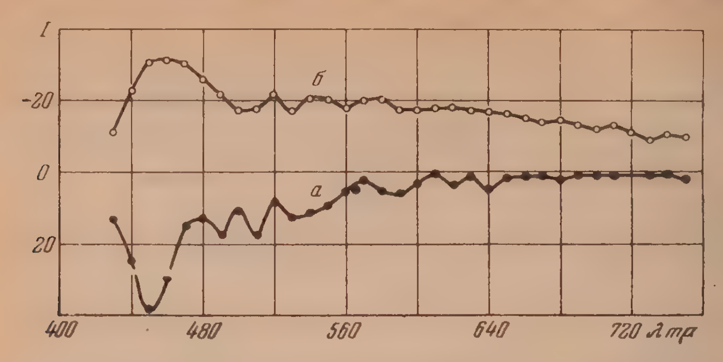


Рис. 4. Спектральное распределение эффекта у препаратов с избытком брома: *а* — до созревания, *б* — после 4 дней созревания

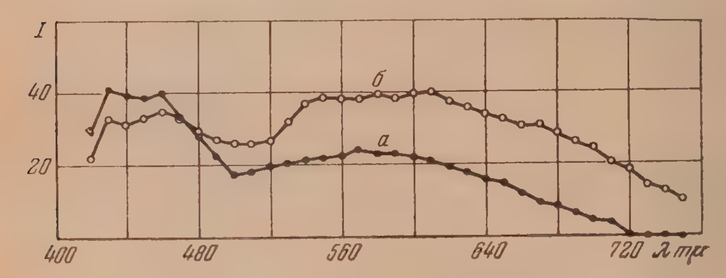


Рис. 5. Влияние созревания в растворе уксуснокислого марганца на спектральное распределение эффекта: *а* — до созревания, *б* — после созревания

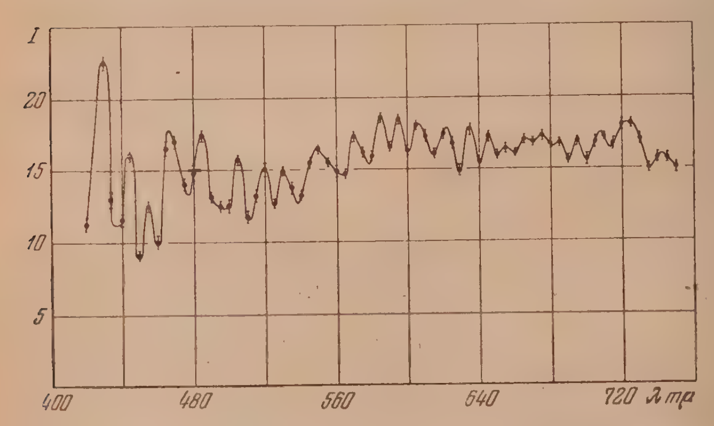


Рис. 6. Спектр тонкой структуры фотовольтаического эффекта

в раствор двухвалентного марганца в течение 30 мин. наблюдается рост длинноволновой полосы эффекта аналогично тому, как это имеет место при созревании в желатине (рис. 5).

Из рис. 2, 3, 4, 5 видно, что длинноволновая полоса имеет сложную структуру и состоит, повидимому, из ряда более узких полос. Детальное исследование полос тонкой структуры, проведенное при более узких щелях через каждые 5 mμ, привело к установлению тонкой структуры

фотовольтаического эффекта. На рис. 6 представлен спектр тонкой структуры с нанесенными погрешностями измерений.

Из рисунка видно, что интенсивность максимумов полос тонкой структуры значительно превышает погрешности измерений. Это свидетельствует о достоверности результатов.

В табл. 1 представлены усредненные результаты измерений спектров тонкой структуры фотовольтаического эффекта. Усреднение проведено по 30 кривым.

В правом столбце таблицы даны новейшие данные Е. А. Кириллова и З. М. Вирник [13] по тонкой структуре спектров абсорбции в бромистом серебре.

Как видно из таблицы, наблюдается хорошее совпадение максимумов абсорбции и максимумов фотовольтаического эффекта, т. е. все максимумы абсорбции оказываются фотоэлектрически активными.

Таблица 1

Максимумы фотовольтаического эффекта, mμ	Максимумы абсорбции [13], mμ	Максимумы фотовольтаического эффекта, mμ	Максимумы абсорбции [13], mμ
430	431	593	595
441	442	608 }	615
453	451	623 }	
463	461	635	635
471	472	648	651
482	480	660	—
492	490	672	671
504	500	682	—
515 }	521	695	694
530 }		711	710
545	540	725	720
559	555	740	{ 730
573	570		{ 750
582	—		

Обсуждение результатов

Фотовольтаический эффект на AgBr-электродах связан с внутренним фотоэффектом в бромистом серебре.

Обнаруженные при исследовании коротковолновая и длинноволновая полоса эффекта обусловлены наличием в решетке бромистого серебра стехиометрического избытка металлического серебра. Об этом говорят опыты с электродами, содержавшими избыток брома, а также с созреванием в растворе двухвалентного марганца. Природа полос у препаратов с избытком брома нами не исследовалась. Можно лишь с уверенностью сказать, что перемена знака эффекта обязана наличию свободных атомов брома. Об этом же говорят данные Шеппарда и Ванслоу [2].

Резкая зависимость коротковолновой полосы от толщины слоя свидетельствует о том, что она обусловлена стехиометрическим избытком серебра, распределенным по всему объему кристаллов бромистого серебра. П. В. Мейкляр и Е. К. Пуцейко [10] коротковолновую полосу фотоэффекта связывают с F-центрами, считая их источником электронов в фотохимическом процессе. В наших исследованиях, а также в работах Е. А. Кириллова и А. С. Фоменко [9] сложная структура коротковолновой полосы свидетельствует о том, что там наряду с моноатомарным серебром имеются также и более крупные частицы. И те, и другие являются источником электронов. На существование близких к атомарному распределению частиц серебра указывается в работах Е. А. Кириллова с сотрудниками [14], С. И. Голуба [15], К. В. Шалимовой и А. В. Белкиной [16] и других.

Отсутствие зависимости длинноволновой полосы от толщины слоя свидетельствует о том, что последняя обусловлена стехиометрическим избытком металла на поверхности кристаллов галоидного серебра. Считается, что длинноволновая полоса поглощения и фотоэффекта связана с присутствием коллоидальных частиц серебра в кристаллах галоидного серебра [6, 8, 10—12]. Наши же данные говорят о том, что длинноволновую полосу фотоэффекта будет давать не только коллоидальное серебро, но и близкое к атомарной дисперсности серебро, находящееся на поверхности кристалла. Это наблюдается в ранних стадиях созревания. С частиц серебра, адсорбированных как внутри, так и на поверхности кристаллов

галоидного серебра при поглощении света, отрываются электроны и переходят в кристаллическую решетку. Энергия отрыва электрона при этом значительно меньше, чем от атомов серебра в вакуум. Это объясняется взаимодействием серебра с решеткой галоидного серебра, в результате которого частицы серебра поляризуются.

Энергии отрыва электрона с частиц серебра на поверхности меньше, чем у внутренне адсорбированной частицы. Это объясняется тем, что частица серебра на поверхности, в отличие от внутренне адсорбированной частицы, подвергнута одностороннему действию решетки. Благодаря этому степень поляризации у атомов серебра на поверхности больше, чем у внутренне адсорбированных частиц.

На различный характер взаимодействия поверхностно и внутренне адсорбированных частиц с решеткой указывается в работе [13], согласно которой тонкая структура спектров абсорбции внутренне адсорбированных частиц серебра идентична тонкой структуре поверхностно адсорбированных частиц. Различаются они лишь распределением интенсивностей максимумов.

Одностороннее действие решетки на поверхностно адсорбированные атомы серебра, аналогично известному в химии индуктивному эффекту, приводит к образованию дробного положительного заряда на поверхности. В силу этого поверхность галоидного серебра, на которой адсорбированы частицы серебра, наряду с большей легкостью отрыва электрона обладает также сродством к электрону, т. е. способна притягивать и накоплять электроны. На способность накопления электронов на поверхности некоторых галогенидов таллия указывается в работе Е. К. Пуцейко и А. Н. Теренина [16]. Легкость отрыва электронов с поверхностных атомов серебра является причиной фотохимической активности в длинноволновой части спектра, а накопление электронов на поверхности является причиной концентрации серебра на последней при образовании скрытого изображения.

Рост длинноволновой полосы в процесе созревания, соответствующий образованию серебра на поверхности кристаллов галоидного серебра, связан, во-первых, с ростом светочувствительности в длинноволновой части спектра [4] и, во-вторых, с укрупнением частиц серебра до образования центров вуали [3]. Первое связано со свойством поверхностного серебра испускать электроны, второе — со свойством поверхностного серебра притягивать электроны.

Коротковолновая полоса, обусловленная внутренне адсорбированными частицами серебра, по своему положению в спектре совпадает с максимумом собственной чувствительности фотослоя, т. е. светочувствительность фотослоя главным образом обуславливают внутренне адсорбированные частицы.

До последнего времени считалось, что первое созревание не влияет на фотографическую чувствительность, так как образующиеся частицы серебра в результате рекристаллизации попадают внутрь эмульсионных зерен [18]. Однако в последующих работах К. В. Чибисова с сотрудниками [3] было показано, что независимо от сорта желатины, примененной во втором созревании, и от условий второго созревания (температура, pAg), достигаемая предельная чувствительность фотографических эмульсий, в случае идентичности условий первого созревания, одна и та же. Это также свидетельствует о том, что светочувствительность фотографических эмульсий обусловлена главным образом внутренне адсорбированными частицами, являющимися источником электронов.

Созревание состоит в том, что при взаимодействии галоидного серебра с желатиной образуются как внутренне адсорбированные частицы серебра (первое созревание), являющиеся источниками электронов, так и поверхностно адсорбированные частицы серебра (второе созревание), являющиеся и источниками, и акцепторами электронов. Этим подготовляется дальнейший фотохимический процесс.

Таким образом, результаты настоящей работы позволяют данным химических исследований процесса созревания, проведенных К. В. Чибисовым с сотрудниками, дать физическое толкование.

Фотоэлектрическая природа максимумов тонкой структуры спектров абсорбции позволяет утверждать, что каждому максимуму абсорбции соответствуют частицы определенного размера. Об этом свидетельствуют данные [19], согласно которым максимумы выцветания совпадают с максимумами абсорбции.

Считаю своим долгом выразить глубокую благодарность проф. Е. А. Кириллову и С. И. Голубу за постоянный интерес к работе, ценные советы и указания.

Выводы

1. Показано, что фотовольтаический эффект на электродах, погруженных в раствор желатины, непосредственно связан с внутренним фотоэффектом в галоидном серебре и с фотохимическими процессами, протекающими в нем.

2. Спектрально разделен эффект, обусловленный поверхностными и внутренними центрами, и сделано предположение об их роли в фотохимическом процессе.

3. Химические исследования К. В. Чибисова и его сотрудников процессов созревания получили физическое толкование.

4. Доказана фотоэлектрическая природа максимумов тонкой структуры.

Одесский государственный университет

Поступила
7.II.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Юз и А. А. Дюбридж, Фотоэлектрические явления, ОНТИ, М.—Л., 1936.
2. B. Vanselow u. S. E. Sheppard, Zs. f. wiss. Phot., 30, 13, 1931.
3. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова, Журн. физ. химии, 21, 643, 1947; 23, 1387, 1949.
4. J. Eggert и F. G. Kleinschrog, Zs. f. wiss. Phot., 39, 135, 1940.
5. М. Дол, Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, ГОНТИ, М. 1937.
6. Е. А. Кириллов, Журн. Русск. физ.-хим. об-ва, 57, 259, 1925. Укр. физ. зап., 2, 23, 1928.
7. F. C. Toy, Zs. f. wiss. Phot., 27, 8, 1929.
8. Б. А. Барщевский, ЖЭТФ, 16, 815, 1946.
9. Е. А. Кириллов и А. С. Фоменко, Тр. Одесск гос. ун-та, 13, 7, 1951.
10. П. В. Мейкляр и Е. К. Пуцейко, ДАН СССР, 73, 63, 1950; ЖЭТФ, 21, 326, 1951.
11. R. Hilsch u. R. W. Pol, Zs. f. Phys., 64, 606, 1930.
12. С. И. Голуб и Е. А. Кириллов, Тр. Одесск. держ. унів., фізіка, 2, 5, 1940.
13. Е. А. Кириллов, Рефераты докладов на Совещании по основным проблемам научной фотографии, 1951.
14. Е. А. Кириллов, Изв. АН. СССР, сер. физ., 12, 533, 1948.
15. С. И. Голуб, ДАН, 60, 1153, 1948; Тр. Одесск. гос. ун-та, 13, 41, 1951.
16. К. В. Шалимова А. В. Белкина, ЖЭТФ, 21, 326, 1951.
17. Е. К. Пуцейко и А. Н. Теренин, ДАН, 70, 401, 1950.
18. К. В. Чибисов, Усп. научной фотогр., 1, 5, 1951.
19. Е. А. Кириллов, Усп. научн. фотогр., 1, 183, 1951.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РОДАНИДОВ

VI. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСНЫХ ТЕТРАРОДАНИДОВ ЦИНКА, КАДМИЯ И РТУТИ

З. В. Звонкова

Для выяснения природы химической связи металл — азот и металл — сера большое значение имеют исследования строения комплексных роданидов металлов. При систематическом исследовании комплексных тетрародановых соединений металлов II группы периодической системы элементов: цинка, кадмия и ртути *, установлен морфотропный переход, обусловленный изменением природы химической связи металл — азот и металл — сера.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов $K_2Zn(NCS)_4 \cdot 4H_2O$

Кристаллы $K_2Zn(NCS)_4 \cdot 4H_2O$ образуются в виде четырехгранных вытянутых призм. Сопоставление гониометрических и рентгенографических данных показало, что оси кристалла [100] и [001] направлены по диагоналям базисной сетки, определяемой габитусными гранями. Рентгенографические данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединение	Сингония	a	b	c	z	σ_x	$\sigma_п$	Пространств. группа
$K_2Zn(NCS)_4 \cdot 4H_2O$	Ромбическая	11,11	5,41	13,04	2	1,87	1,82	$D_2^3 - P2_122_1$

Здесь a, b, c — периоды идентичности в ангстремах, z — число весовых частиц, σ_x и $\sigma_п$— рентгеновская и пикнометрическая плотности.

Проведено сравнение разверток экваториальных слоевых линий, полученных при съемке на рентгеногониометре на Cu-излучении по осям a и b для кристаллов $K_2Zn(NCS)_4 \cdot 4H_2O$ и $K_2Co(NCS)_4 \cdot 4H_2O$. Подобие рентгенографических данных и равенство интенсивностей отражений рентгеновских лучей позволили придти к заключению об изоморфизме кристаллических соединений $K_2Zn(NCS)_4 \cdot 4H_4O$ и $K_2Co(NCS)_4 \cdot 4H_2O$.

Кристаллическая структура тетрародано-кобальтоата калия (аммония) определена ранее [1]. Эта структура составлена из объемноцентрированной решетки тетраэдрических ионов $Co(NCS)_4^{2-}$, узлы которой окружены октаэдрами ионов калия. Октаэдры связаны двумя противоположными ребрами вдоль оси y (рис. 1). Молекулы воды заполняют пустоты кристаллической решетки. Комплекс $Co(NCS)_4^{2-}$ обладает преобладающе ионным характером связи кобальт — азот.

Изоморфизм комплексных соединений цинка и кобальта обоснован незначительным различием в величинах ионных радиусов цинка Zn^{++} 0,74 Å и кобальта Co^{++} 0,72 Å. Магнитный критерий характера химической связи не применим к соединениям цинка, которые являются диамагнитными, как для ионных связей, так и для ковалентных связей. Рентгено-

* Выражаю благодарность В. П. Глушковой за синтез и определение пикнометрической плотности кристаллов указанных соединений и З. П. Лининой за проведение рентгеносъемок.

графическое исследование комплексных роданидов даст указание о преобладающе ионном характере связей металл — азот изороданoвых комплексов двухвалентных цинка и кобальта.

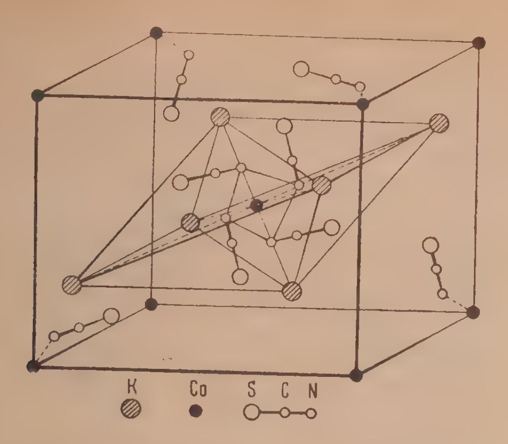


Рис. 1. $A_2Co(NCS)_4 \cdot 4H_2O$ (A = K, NH_4)

Рентгеноструктурное исследование кристаллов $K_2Cd(SCN)_4 \cdot 2H_2O$

Кристаллы $K_2Cd(SCN)_4 \cdot 2H_2O$ принадлежат к моноклинной сингонии и относятся к призматическому классу (L^2CP). Данные по размерам элементарной ячейки и пространственной группе приведены в табл. 2.

Таблица 2

Соединение	Сингония	a	b	c	β	z	σ_x	$\sigma_п$	Пространств. группа
$K_2Cd(SCN)_4 \cdot 2H_2O$	Моноклинная	12,96	5,71	18,85	97°30′	4	2,20	2,16	$C_{2h}^6 - C2/c$

В элементарной ячейке размещено 84 атома и определено 27 параметров координат атомов в соответствии с комплексами пространственной группы:

$$(000;\ {}^1/_2\ {}^1/_2\ 0) +$$
$$+4Cd;\ 4(c):\ {}^1/_4\ {}^1/_4\ 0;\ {}^3/_4\ {}^1/_4\ {}^1/_2$$

$$8K,\ 8(SCN)_I,\ 8(SCN)_{II},\ 8O:\ 8(f):\ x,\ y,\ z;\ \bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z};\ \bar{x},\ y,\ {}^1/_2 - z;\ x,\ \bar{y},\ {}^1/_2 + z$$

Установлены следующие координаты атомов структуры:

Cd	(0,250; 0,250; 0)	N_I	(0,360; 0,453; 0,063)
K	(0,548; 0,378; 0,153)	N_{II}	(0,304; 0,255; 0,175)
S_I	(0,424; 0,000; 0,023)	C_I	(0,387; 0,254; 0,045)
S_{II}	(0,181; 0,102; 0,119)	C_{II}	(0,250; 0,098; 0,150)
O	(0,389; 0,177; 0,198)		

В отличие от структуры $K_2Zn(NCS)_4 \cdot 4H_2O$ в структуре $K_2Cd(SCN_4) \cdot 2H_2O$ (рис. 2 и 3) атом кадмия находится в центре прямоугольника в вер-

шинах которого расположены атомы серы S_I и S_{II} (расстояние Cd — S равно 2,66 Å). Кроме того, атом кадмия связан с двумя атомами азота N_I родано-групп соседних комплексов кадмия, расположенных вдоль оси y (расстояние Cd — N равно 2,45 Å). Из рассмотрения межатомных расстояний кадмий — сера, равных примерно 2,52 Å для ковалентной связи и

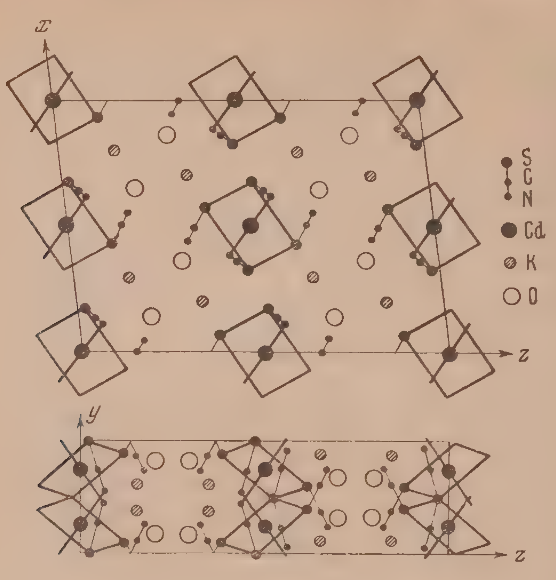


Рис. 2 и 3. $K_2Cd(SCN)_4 \cdot 2H_2O$

2,87 Å для ионной связи, видно, что найденное расстояние 2,66 ± 0,01 Å соответствует промежуточной связи между ковалентной и ионной связями. Для образования связей кадмий — сера используются dsp^2-электроны атома кадмия. Связи кадмий — азот являются ионными. В этой структуре установлены сильные водородные связи N...OH атомов азота N_{II} родано-групп с молекулами воды (укороченное расстояние N_{II}—O равно 2,72 Å), которые стабилизируют кристалл.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов $K_2Hg(SCN)_4$

Исходя из габитуса кристалла $K_2Hg(SCN)_4$, можно выделить триклинную ячейку с размерами $a = b = 7,18$ Å, $c = 13,15$ Å и $\alpha = \beta = 101°15'$, $\gamma = 95°55'$ и числом весовых частиц $z = 2$. Однако образование примитивной триклинной ячейки исключается из-за трансляций $\frac{a+b}{2}$, приводящих к базоцентрированной моноклинной ячейке.

Таблица 3

Соединение	Сингония	a	b	c	β	z	σ_x	$\sigma_н$	Пространств. группа
$K_2Hg(SCN)_4$	Моноклинная	11,04	9,22	13,18	106°30′	4	2,74	2,72	$C_{2h}^6 - C2/c$

В табл. 4 приведены значения экспериментальных структурных множителей $F^2(h0l)$ и $F^2(0kl)$.

Таблица 4

Экспериментальные структурные множители F^2 ($h0l$) и F^2 ($0kl$)

h	l	F^2
0	2	46
	4	117
	6	226
	8	53
	10	21
	12	32
	14	8,7
2	0	8,0
	2	1,3
	4	47
	6	18
	8	26
	10	41
	12	15
	14	6,6
$\bar{2}$	2	11
	4	0
	6	6,9
	8	83
	10	3,5
	12	8,0
	14	27,1
4	0	2,0
	2	28
	4	6,2
	6	2,2
	8	3,8
	10	11
	12	4,0
4	2	11
	4	50
	6	17
	8	32
	10	58
	12	5,6
	14	28
6	0	61
	2	87
	4	38
	6	31
	8	16
	10	21
	12	1,7
6	2	28
	4	28
	6	32
	8	0
	10	31
	12	11
	14	1,6
8	0	29
	2	11
	4	11
	6	7,5
	8	21
8	2	20
	4	7,1
	6	21
	8	11
	10	4,0
	12	20
	14	3,4
10	0	44
	2	21
	4	4,0
10	2	32
	4	45
	6	23
	8	42
	10	4,7
	12	3,4
12	0	25
12	2	20
	4	21
	6	15
	8	13

k	l	F^2
0	2	90
	4	189
	6	327
	8	60
	10	29
	12	32
	14	8,7
2	0	64
	1	0
	2	45
	3	35
	4	44
	5	6,7
	6	48
	7	6,2
	8	38
	9	0
	10	116
	11	5,6
	12	23
	13	5,6
	14	5,7
4	0	50
	1	12
	2	14
	3	16
	4	13
	5	28
	6	23
	7	6,7
	8	21
	9	21
	10	64
	11	32
	12	21
	13	0
	14	5,9
6	0	80
	1	80
	2	10
	3	2,2
	4	9,4
	5	38
	6	15
	7	16
	8	23
	9	2,8
	10	7,3
	11	9,4
	12	5,0
8	0	0
	1	10
	2	32
	3	0
	4	8,0
	5	11
	6	0
	7	3,6
	8	3,3
	9	8,8
	10	4,4
10	0	0
	1	1,5
	2	0
	3	5,7
	4	0
	5	1,6

Кристаллы $K_2Hg(SCN)_4$ принадлежат к той же пространственной группе и содержат то же число весовых частиц в ячейке, как и кристаллы $K_2Cd(SCN)_4 \cdot 2H_2O$. Различие заключается в расположении атомов ртути и кадмия. Атомы ртути занимают комплекс $4(e)$: (000; $^1/_2$ $^1/_2$ 0) + 0 y $^1/_4$; 0 $\bar{y}$ $^3/_4$; при значении параметра $y = 0$. Принадлежность к этому комплексу определяет возможность тетраэдрического окружения атома ртути родано-группами.

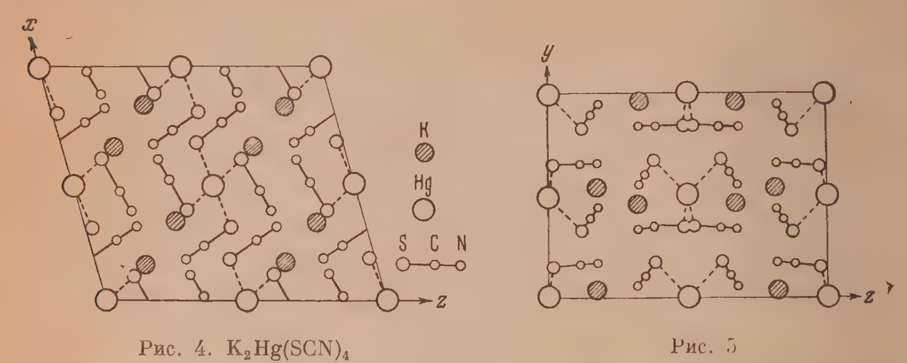


Рис. 4. $K_2Hg(SCN)_4$ Рис. 5

При построении F^2- и F-рядов установлены следующие координаты атомов:

Hg (0; 0; 0,250), S_I (0,109, 0,171; 0,403),
K (0,166; 0,463; 0,425), S_{II} (0,183; 0,850; 0,232).

Экспериментально найденное расстояние ртуть — сера 2,54 ± 0,02 Å соответствует расстоянию 2,52 Å, вычисленному для ковалентной тетраэдрической связи атомов ртути и серы. Образование ковалентных тетраэдрических связей обусловлено участием в химической связи sp^3-электронов атома ртути. Электростатическое взаимодействие ионов калия с атомами родано-групп приводит к деформации тетраэдрических углов S — Hg — S до 102 и 118°. Ионы калия расположены на неравноценных расстояниях по отношению к атомам серы родано-групп соседних комплексов: K — S_I = 2,75 Å и K — S_{II} = 3,18 Å.

Вследствие значительного коэффициента поглощения рентгеновских лучей этими кристаллами, заметного по ходу интенсивностей интерференций для кристаллов различной величины, снятых по разным направлениям, параметры легких атомов азота определялись из геометрического анализа структуры. Отсюда получено распределение соседних тетраэдрических ионов $Hg(SCN)_4^{2-}$ с антипараллельными родано-группами (рис. 4 и 5).

Определение положения атома азота в ковалентной родано-группе по данным электронной плотности в присутствии тяжелого атома ртути проведено ранее при расшифровке кристаллической структуры хлоророданида ртути HgClSCN [2]. Из анализа трехмерных сечений электронной плотности кристалла $[Cu(en)_2][Hg(SCN)_4]$ [3], где катион представляет диэтилдиаминовый комплекс меди, получены неправильные данные относительно строения ковалентной родано-группы (S — C 1,57 Å, C — N 1,33 Å ∢SCN 156°24′). Эти данные не соответствуют рентгенографическим данным по строению ковалентной родано-группы [2] и иона родана [4], подтвержденным микроволновыми спектральными исследованиями роданистых соединений [5]. Расстояние Hg — S 2,56 Å, найденное в этой структуре, так же как и расстояние Hg — S 2,5Å в структуре $CoHg(SCN)_4$ [6], согласуется с расстоянием Hg — S 2,54 ± 0,02 Å в структуре $K_2Hg(SCN)_4$.

Возможность образования кристаллогидрата $K_2Zn(NCS)_4 \cdot 4H_2O$ и безводного кристалла $K_2Hg(SCN)_4$ объясняется более плотной упаковкой соседних комплексов $Hg(SCN)_4^{2-}$ при антипараллельном расположении

родано-групп по сравнению с комплексами $Zn(NCS)_4^{2-}$, в которых родано-группы соседних комплексов повернуты относительно друг друга на определенный угол.

При исследовании кристаллического строения комплексных тетрародановых соединений металлов II группы периодической системы: цинка, кадмия и ртути, установлен переход от изороданового тетраэдрического ионного комплекса цинка через промежуточный плоский комплекс кадмия к родановому тетраэдрическому ковалентному комплексу ртути. В кристаллохимии [7] отмечается, что многочисленные типы структур, найденные среди соединений состава A_2BX_4, представляют собой особенно богатый источник данных для изучения различных факторов, управляющих морфотропными переходами между различными структурами химически близко родственных соединений.

Особенно интересны морфотропные переходы в кристаллических комплексных роданидах цинка, кадмия и ртути, в которых ярко проявляется различие в химической природе этих металлов. Сущность морфотропных превращений заключается: 1) в различии крайних членов ряда цинка и ртути, выражаемом в образовании преобладающе ионной связи в изородановом комплексе цинка и преобладающе ковалентной связи в родановом комплексе ртути; 2) в отличии среднего члена ряда — кадмия — от крайних членов — цинка и ртути,— проявляемом в участии *d*-электронов в образовании комплексов кадмия в противоположность комплексам цинка и ртути. Сходство химической природы двухвалентных цинка и кобальта видно из наличия изоморфизма комплексных тетрародановых соединений цинка и кобальта.

Выражаю глубокую благодарность Г. С. Жданову за весьма ценные указания и совместное обсуждение работы.

Выводы

1. Кристаллы $K_2Zn(NCS)_4 \cdot 4H_2O$ относятся к ромбической сингонии. Размеры элементарной ячейки $a = 11{,}11$; $b = 5{,}41$; $c = 13{,}04$ Å. Число весовых частиц в ячейке $z = 2$. Рентгеновская и пикнометрическая плотности $\sigma_x = 1{,}87$ и $\sigma_п = 1{,}82$. Пространственная группа $D_2^3 - P\ 2_1 2 2_1$.

2. Кристаллы $K_2Cd(SCN)_4 \cdot 2H_2O$ принадлежат к моноклинной сингонии. Размеры элементарной ячейки $a = 12{,}96$; $b = 5{,}71$; $c = 18{,}85$ Å; $\beta = 97°30'$. Число весовых частиц $z = 4$. Плотности $\sigma_x = 2{,}20$ и $\sigma_п = 2{,}16$. Пространственная группа $C_{2h}^6 - C2/c$.

3. Кристаллы $K_2Hg(SCN)_4$ принадлежат к моноклинной сингонии. Размеры элементарной ячейки $a = 11{,}04$; $b = 9{,}22$; $c = 13{,}18$ Å; $\beta = 106°30'$. Число весовых частиц $z = 4$. Плотности $\sigma_x = 2{,}74$ и $\sigma_п = 2{,}72$. Пространственная группа $C_{2h}^6 - C2/c$.

4. Определены кристаллические структуры комплексных роданидов цинка, кадмия и ртути.

5. Установлен морфотропный переход в ряду комплексных роданидов цинка, кадмия и ртути, обусловленный изменением природы химической связи металл — азот и металл — сера.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
19.II.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Жданов и З. В. Звонкова, Журн. физ. химии, **24**, 1339, 1950. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 235, **26**, 1951.
2. З. В. Звонкова и Г. С. Жданов, Журн. физ. химии, **26**, 586, 1952.
3. H. Scouloudi, C. H. Corliste, Nature, **166**, 367, 1950.
4. З. В. Звонкова и Г. С. Жданов, Журн. физ. химии, **23**, 1495, 1949. C. Beard, B. P. Bailey, Journ. Chem. Phys., **15**, 762, 1947.
5. C. Beard, Journ. Chem. Phys., **18**, 1437, 1950, **19**, 975, 1951.
6. M. Jefferey, Nature, **159**, 610, 1947.
7. Р. К. Эванс, Введение в кристаллохимию, Госхимиздат, Москва, 1948.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РОДАНИДОВ

VII. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ТЕТРАРОДАНИДА ПЛАТИНЫ

З. В. Звонкова

При рассмотрении кристаллохимических закономерностей строения комплексных тетрародановых соединений металлов состава A_2B особую роль следует отвести комплексам с квадратной валентной конфигурацией. Здесь типичными представителями являются комплексы двухвалентной платины. Благодаря систематическим исследованиям кристаллического строения комплексных соединений платины, проводимых в Советском Союзе Н. В. Беловым и Г. Б. Бокием [1], создана кристаллохимия комплексных соединений платины. В отношении строения комплексных роданидов металлов возникает вопрос о компланарности связей в тетрародановом комплексе платины $Pt(SCN)_4^{2-}$. Для решения его проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов $K_2Pt(SCN)_4$ *. Оранжевые кристаллы $K_2Pt(SCN)_4$ образуют вытянутые шестигранные призмы. Гониометрическими измерениями установлено чередование углов между габитусными гранями 49°40′, 80°40′, 49°40′ и т. д., которое дает указание на моноклинную плоскость симметрии, проходящую через ось призмы. Рентгенографические данные сведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединение	Сингония	a	b	c	β	z	σ_x	$\sigma_п$	Пространств. группа
$K_2Pt(SCN)_4$	Моноклинная	4,26	12,76	11,20	98°20′	2	2,78	2,78	$C_{2h}^5 - P2_1/c$

Экспериментальные структурные множители $F^2(h0l)$ и $F(0kl)$ приведены в табл. 2. Эти данные получены при съемке экваториальных слоевых линий на рентгеногониометре с Cu-излучением. Расшифровка структуры проведена по методу построения проекций векторных моделей и проекций электронной плотности кристалла.

Атомы платины находятся в частных положениях двукратного комплекса $2(a)\,000;\ 0\ ^1/_2\ ^1/_2$. Они занимают центры симметрии ячейки. В соответствии с максимальной кратностью общего комплекса $4(e)$: $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, ^1/_2+y, ^1/_2-\bar{z}; x, ^1/_2-y, ^1/_2+z$; имеются две структурно неэквивалентные родано-группы $(SCN)_I$ и $(SCN)_{II}$. Четыре иона калия также располагаются по комплексу $4(e)$. Из построения $F(h0l)$ и $F(0kl)$-рядов получены следующие параметры атомов:

Pt	(0 0 0),	N_I	(0,512; 0,823; 0,281),
K	(0; 0,647; 0),	N_{II}	(0,444; 0,052; 0,344),
S_I	(0,760; 0,844; 0,063),	C_I	(0,622; 0,832; 0,185),
S_{II}	(0,764; 0,097; 0,149),	C_{II}	(0,586; 0,072; 0,257).

Особенность упаковки ионов калия проявляется в расположении их парами вдоль оси y моноклинной ячейки ($x = 0$ и $z = 0,\ ^1/_2$). Расстояние

* Выражаю благодарность В. П. Глушковой за синтез и определение пикнометрической плотности кристаллов.

Таблица 2

Экспериментальные структурные множители F² (*h*0*l*) и F² (0*kl*)

h	*l*	*F*²
0	2	110
	4	169
	6	213
	8	53
	10	11
	12	32
1	0	148
	2	252
	4	56
	6	85
	8	164
	10	64
	12	15
$\bar{1}$	2	0
	4	11
	6	12
	8	6,7
	10	23
	12	54
2	0	0
	2	50
	4	30
	6	5,1
	8	45
	10	64
$\bar{2}$	2	2,5
	4	50
	6	2,3
	8	21
	10	90
	12	90
3	0	21
	2	7,3
	4	32
	6	11
	8	8,0
$\bar{3}$	2	58
	4	41
	6	10
	8	16
	10	90
4	0	32
	2	4,0
	4	11
	6	82
$\bar{4}$	2	16
	4	8,0
	6	11
	8	23

k	*l*	*F*²
0	2	151
	4	117
	6	145
	8	27
	10	8,0
	12	24
1	0	0
	1	67
	2	0
	3	45
	4	1,9
	5	40
	6	0
	7	46
	8	6,8
	9	8,0
	10	1,0
	11	29,0
	12	1,0
2	0	61
	1	0
	2	51
	3	6,1
	4	46
	5	61
	6	77
	7	8,1
	8	54
	9	2,0
	10	32
	11	1,3
	12	32
3	0	0
	1	75
	2	2,8
	3	228
	4	0
	5	131
	6	0
	7	69
	8	5,1
	9	45
	10	0
	11	40
4	0	2,1
	1	36
	2	41
	3	6,2
	4	60
	5	1,1
	6	30
	7	3,3
	8	41
	9	0
	10	61
	11	0
	12	27
5	0	0
	1	94
	2	0
	3	80
	4	0
	5	59
	6	0
	7	9,8
	8	0
	9	44
	10	0
	11	37
	12	4,3
6	0	228
	1	1,8
	2	123
	3	0
	4	117
	5	2,9
	6	19
	7	0
	8	4,0
	9	0
	10	40
7	0	0
	1	52
	2	9,7
	3	30
	4	0
	5	19
	6	0
	7	7,6
	8	0
	9	40
8	0	65
	1	32
	2	67
	3	4,3
	4	77
	5	0
	6	43
	7	2,8
	8	30
	9	0
	10	23
	11	38
9	0	0
	1	53
	2	1,8
	3	29
	4	0
	5	64
	6	2,0
	7	61
	8	0
	9	27
10	0	15
	1	1,5
	2	10
	3	0
	4	5,5
	5	1,0
	6	63
	7	0
	8	51
11	0	0
	1	89
	2	2,0
	3	45
	4	0
	5	44
	6	0
	7	36
12	0	128
	1	0
	2	63
	3	0
	4	15
	5	0
	6	24
13	0	0
	1	29
	2	0
	3	20
	4	3,2
	5	16
14	0	46
	1	0
	2	32

между соседними ионами калия составляет 3,74 Å. При этом ионы калия и атомы платины распределяются в плоскостях (100) (рис. 1 и 2).

Вокруг атома платины четыре атома серы расположены в вершинах квадрата за счет связей, образуемых dsp^2-электронами атома платины. Межатомное расстояние Pt—S, равное 2,38 Å, хорошо согласуется с суммой ковалентных радиусов платины и серы 2,36 Å. Длина сторон квадрата, образуемого атомами S_I—S_{II}, равна 3,38 Å. Так как валентный угол серы обусловлен связями p^2-электронов атома серы и комплекс $Pt(SCN)_4^{2-}$ не расположен в плоскости симметрии кристаллов (010), то родано-группы могут выходить из плоскости четырех связей Pt—S. Однако тринадцатиатомный комплекс лежит в плоскости, близкой к плоскости (326). Небольшое отклонение родано-групп от плоскости расположения комплекса (порядка 2°) вызвано влиянием электростатического взаимодействия роданогрупп с ионами калия. В целом плоское строение комплекса является следствием стремления к компланарности связей. Компланарность связей часто встречается в сложных структурных элементах кристаллов в тех случаях, когда отсутствуют стерические препятствия.

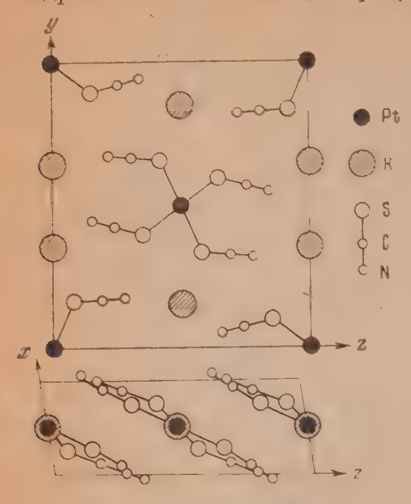


Рис. 1 и 2. $K_2Pt(SCN)_4$

Ион калия окружен атомами серы и азота родано-групп на расстояниях: $K - S_I = 2,83$ Å; $K - S_{II} = 3,86$ Å; $K - N_I = 2,99$ и 3,53 Å и $K - N_{II} = 2,96$ и 3,00 Å. Неравноценность связей K — S показывает, что в кристаллах с плоскими родановыми комплексами можно выделить молекулярную структуру на тех же основаниях, как и в кристаллах с тетраэдрическими родановыми комплексами [2].

Эта кристаллохимическая особенность отсутствует в кристалле хлороплатинита калия K_2PtCl_4 (рис. 3). Кристаллы K_2PtCl_4 обладают тетрагональной сингонией и имеют размеры элементарной ячейки: $a = 6,99$ и $c = 4,13$ Å, число весовых частиц в ячейке $z = 2$, рентгеновская плотность $\sigma_x = 3,39$ [3]. Они принадлежат к пространственной группе $D_{4h}^1 - P4/mmm$. Сопоставление структур $K_2Pt(SCN)_4$ и K_2PtCl_4 показывает, что в обеих структурах вокруг атома платины образуется квадратная валентная конфигурация и кристаллическая решетка состоит из чередующихся слоев комплексных ионов и ионов калия.

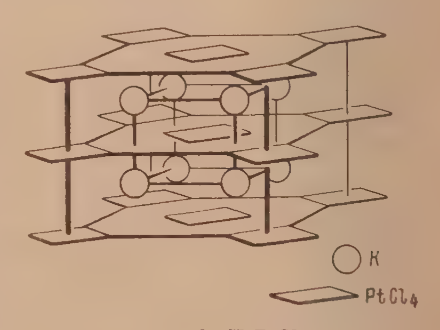


Рис. 3. K_2PtCl_4

Выражаю глубокую благодарность Г. С. Жданову за весьма ценные указания и совместное обсуждение работы.

Выводы

1. Кристаллы $K_2Pt(SCN)_4$ относятся к моноклинной сингонии. Размеры элементарной ячейки: $a = 4,26$; $b = 12,76$; $c = 11,20$ Å; $\beta = 98°20'$.

Число весовых частиц в ячейке $z = 2$. Рентгеновская и пикнометрическая плотности: $\sigma_x = 2{,}78$ и $\sigma_п = 2{,}78$. Пространственная группа $C_{2h}^5 - P2_1/c$.

2. Определена кристаллическая структура $K_2Pt(SCN)_4$ и установлены параметры атомов.

3. Обнаружена компланарность связей в комплексе платины $Pt(SCN)_4^{2-}$.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
19.II.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Белов, Г. Б. Бокий, Л. А. Попова. Изв. АН СССР, ОХН, 249, 1947; Г. Б. Бокий, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 170, 1951.
2. Г. С. Жданов и З. В. Звонкова, Журн. физ. химии, 24, 1339, 1950. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 26, 235, 1951.
3. R. G. Dickinson, Journ. Amer. Chem. Soc., 44, 2404, 1922.

ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРЕКИСЕЙ БАРИЯ, СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ И СРОДСТВО МОЛЕКУЛЫ КИСЛОРОДА К ДВУМ ЭЛЕКТРОНАМ

А. В. Веденеев, Л. И. Казарновская и И. А. Казарновский

Теплоты образования перекисей бария, стронция и кальция были калориметрически определены Бертло [1] и Форкраном [2]. Мы вновь измерили эти величины, применяя улучшенную калориметрическую методику.

Исходные препараты, полученные описанным ранее способом [3], имели следующий состав:

BaO_2		SrO_2		CaO_2	
BaO_2	94,48%,	SrO_2	96,94%,	CaO_2	91,14%
$BaCO_3$	3,72%,	$SrO_2 \cdot 8H_2O$	2,12%,	$Ca(OH)_2$	5,09%
$Ba(OH)_2 \cdot H_2O$	1,54%,	$SrCO_3$	0,54%,	$CaO_2 \cdot 8H_2O$	2,68%
$BaO_2 \cdot 8H_2O$	0,26%,	$Sr(OH)_2 \cdot H_2O$	0,40%,	$CaCO_3$	1,09%

Были определены теплоты растворения перекисей бария, стронция и кальция, а также их хлоридов, в разбавленной соляной кислоте.

Искомые теплоты образования рассчитывались из уравнений:

$$MeO_{2(тв)} + n\,HCl_{(aq)} = MeCl_{2(aq)} + (n-2)\,HCl_{(aq)} + H_2O_{2(aq)} + q_1, \quad (1)$$

$$MeCl_{2(тв)} + (n-2)\,HCl_{(aq)} = MeCl_{2(aq)} + (n-2)\,HCl_{(aq)} + q_2, \quad (2)$$

откуда

$$Qf\,(MeO_2)_{тв} = Qf\,(MeCl_2)_{тв} + Qf\,(H_2O_2)_{aq} - 2Qf\,(HCl)_{aq} - (q_1 - q_2),$$

где Qf — теплота образования.

Концентрации соляной кислоты и навески хлоридов (или кристаллогидратов хлоридов) брались так, чтобы состав раствора после проведения реакции (2) отвечал составу раствора после проведения реакции (1) (за исключением наличия перекиси водорода). Можно допустить, что теплоты растворения соответствующих хлоридов в разбавленной соляной кислоте не изменяются заметно от присутствия в растворе небольших количеств перекиси водорода.

Тепловые эффекты реакций (1) и (2) измерялись при помощи адиабатической калориметрической установки [4].

Входящие в расчет теплоты образования твердых хлоридов (или кристаллогидратов хлоридов) щелочно-земельных металлов, водного раствора перекиси водорода и разбавленных растворов соляной кислоты были взяты из литературы [5].

При расчете калориметрических определений с BaO_2, SrO_2 и CaO_2 вносились поправки на теплоты растворения примесей, на теплоту разбавления соляной кислоты в процессе реакции и на теплоту разложения перекиси водорода, которое, хотя и в малой степени, имело место при некоторых опытах. Теплота разложения перекиси водорода в водном растворе принята равной 22,66 ккал/моль [5,6].

Объем взятой для растворения соляной кислоты во всех опытах составлял около 500 мл; количество ее определялось взвешиванием. Пробы

Таблица 1

Теплота образования BaO_2

Навеска BaO_2 в граммах	Количество кислоты, взятой для растворения, в молях	Подъем темп. в °С (испр.)	Измеренный тепловой эффект в калориях	Теплота растворения примесей в калориях	Теплота разбавления HCl в калориях	Поправка на разложение H_2O_2 в калориях	Теплота растворения $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в $HCl_{(aq)}$ в $\frac{ккал}{моль}$ q_2	Теплота растворения BaO_2 в $HCl_{(aq)}$ в $\frac{ккал}{моль}$ q_1	Теплота образования BaO_2 в $\frac{ккал}{моль}$
1,9845	0,1336 HCl·27,51 H_2O . .	0,500	256,3	9,3	1,5	3,2	—4,93	21,88	152,15
3,2649	0,2892 HCl·27,34 H_2O . .	0,840	425,2	15,0	5,8	0,2	—4,98	22,18	151,85
2,9457	0,2911 HCl·27,52 H_2O . .	0,760	385,3	13,5	5,6	0	—4,98	22,28	151,75
3,0710	0,2890 HCl·27,32 H_2O . .	0,791	400,9	14,1	5,6	0	—4,98	22,23	151,80
								Среднее	151,89 ± 0,25

Таблица 3

Теплота образования SrO_2

Навеска SrO_2 в граммах	Количество кислоты, взятой для растворения, в молях	Подъем темп. в °С (испр.)	Измеренный тепловой эффект в калориях	Теплота растворения примесей в калориях	Теплота разбавления HCl в калориях	Поправка на разложение H_2O_2 в калориях	Теплота растворения $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ в $HCl_{(aq)}$ в $\frac{ккал}{моль}$ q_2	Теплота растворения SrO_2 в $HCl_{(aq)}$ в $\frac{ккал}{моль}$ q_1	Теплота образования SrO_2 в $\frac{ккал}{моль}$
3,2426	0,2884 HCl·27,43 H_2O . .	1,318	669,7	4,6	6,4	1,4	—7,66	25,01	150,73
2,2252	0,2876 HCl·27,35 H_2O . .	0,904	459,3	3,1	5,0	1,1	—7,74	24,96	150,71
2,7378	0,2870 HCl·27,29 H_2O . .	1,108	562,9	3,9	6,0	4,1	—7,70*	24,73	150,97
								Среднее	150,80 ± 0,15

* Получено интерполяцией.

для анализа конечных растворов после калориметрических определений на содержание HCl и H_2O_2 брались также по весу.

Калориметрические определения проводились при температурах 21,0—22,0°.

Результаты измерений приведены в табл. 1—6.

Таблица 2

Теплота растворения $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в разбавленной соляной кислоте

Навеска $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в граммах	Количество кислоты, взятой для растворения, в молях	Состав конечного раствора в молях	Теплота растворения $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в ккал/моль
[illegible],1742	$0,1123\ HCl \cdot 27,$[illegible] H_2O	$0,$[illegible]$299\ BaCl_2 \cdot 0,1123\ HCl \cdot 27,56\ H_2O$	—4,93
[illegible]	$0,2$[illegible] $HCl \cdot 27,$[illegible] H_2O	$0,02074\ BaCl_2 \cdot 0,2444\ HCl \cdot 27,34\ H_2O$	—4,9[illegible]
5,4699	$0,2512\ HCl \cdot 27,44\ H_2O$	$0,02239\ BaCl_2 \cdot 0,2512\ HCl \cdot 27,48\ H_2O$	—4,93

Таблица 4

Теплота растворения $SrCl_2 \cdot 6\ HO_2$ в разбавленной соляной кислоте

Навеска $SrCl_2 \cdot 6\ H_2O$ в граммах	Количество кислоты, взятой для растворения, в молях	Состав конечного раствора в молях	Теплота растворения $SrCl_2 \cdot 6\ H_2O$ в ккал/моль
[illegible]	$0,2365\ HCl \cdot 2$[illegible] H_2O	$0,031$[illegible] $SrCl_2 \cdot 0,2365\ HCl \cdot 26,29\ H_2O$	—7,74
[illegible]	$0,2345\ HCl \cdot 27,5$[illegible] H_2O	$0,03659\ SrCl_2 \cdot 0,2345\ HCl \cdot 27,72\ H_2O$	—7,66

Для теплот образования перекисей щелочно-земельных металлов из элементов получены следующие величины:

$$BaO_2 \quad 151,89 \pm 0,25 \text{ ккал / моль,}$$
$$SrO_2 \quad 150,80 \pm 0,15 \text{ ккал / моль,}$$
$$CaO_2 \quad 155,77 \pm 0,15 \text{ ккал / моль.}$$

Найденные значения для BaO_2 и CaO_2 на 0,5 и 0,6 ккал меньше, а для SrO_2 на 3,5 ккал меньше, чем принятые ранее величины [5].

В 1940 г. один из нас дал для сродства молекулы кислорода к двум электронам предварительное значение — 158 ккал [7]. В настоящее время возможно несколько более точно определить эту величину.

Сродство молекулы кислорода к двум электронам $E_{O_2 \to O_2^{--}}$, находится из цикла Борна—Габера по уравнению

$$E_{O_2 \to O_2^{--}} = S_M + I_M + Qf(MO_2) - U_{MO_2},$$

где S_M — теплота сублимации металла, I_M — сумма первого и второго ионизационных потенциалов металла, $Qf(MO_2)$ — теплота образования перекиси, U_{MO_2} — энергия кристаллической решетки перекиси.

Перекиси бария и стронция имеют структуры типа карбида кальция [8].

Рассчитанные ранее значения констант Маделунга для решеток типа карбида кальция позволили строго вычислить электростатическую долю энергии их решеток [9]. Полные энергии кристаллических решеток рассчитаны по формуле [10]:

$$U = \frac{4Ne^2 A_{r_0}}{r_0}\left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right),$$

где N — число Авогадро, e — заряд электрона, A_{r_0} — константа Маделунга, отнесенная к кратчайшему расстоянию между двумя противоположно заряженными ионами r_0, $\rho = 0{,}345\cdot10^{-8}$ см.

Для решеток BaO_2 и SrO_2 $r_0 = {}^1/_2\,a$.

Данные расчетов энергии решеток приведены в табл. 7.

В табл. 8 приведены результаты расчета сродства молекулы кислорода к двум электронам*.

Сродство молекулы кислорода к двум электронам составляет около — 175 ккал. Главным источником ошибки является неопределенность в расчете неэлектростатической доли энергии решетки, которую можно оценить в ±15 ккал.

Сродство молекулы кислорода к одному электрону составляет +22 ккал [13]. Большое отрицательное значение сродства молекулы кислорода к двум электронам обусловлено сильной эндотермичностью реакции

$$O_2^- + e = O_2^{--} - 197 \text{ ккал},$$

что объясняется кулоновским отталкиванием при приближении второго электрона к иону O_2^-.

В 1949 г. Эванс и Юри [14] нашли для сродства молекулы кислорода к двум электронам значение — 112 ккал. Однако их рас-

Таблица 5

Теплота образования CaO_2

Навеска CaO_2 в граммах	Количество кислоты, взятой для растворения, в молях	Подъем темпер. в °C (испр.)	Измеренный тепловой эффект в калориях	Теплота растворения примесей в калориях	Теплота разбавления HCl в калориях	Поправка на разложение H_2O_2 в калориях	Теплота растворения $CaCl_2$ в HCl(aq) в $\frac{ккал}{моль}$ q_2	Теплота растворения CaO_2 в HCl(aq) в $\frac{ккал}{моль}$ q_1	Теплота образования CaO_2 в $\frac{ккал}{моль}$
1,694	0,2763 HCl·27,32 H_2O . .	0,928	470,7	39,3	4,2	1,6	18,13	19,87	155,76
2,287	0,2758 HCl·27,32 H_2O . .	1,254	635,7	52,8	5,4	6,8	18,14	19,72	155,92
1,984	0,2772 HCl·27,46 H_2O . .	1,092	558,8	46,1	4,7	5,0	18,13	20,00	155,63
								Среднее	155,77 ± 0,15

* Данные по CaO_2 не использованы для расчета $E_{O_2 \to O_2^{--}}$, ввиду того что параметры ячейки CaO_2 нуждаются, по-видимому, еще в некотором уточнении.

Таблица 6

Теплота растворения $CaCl_2$ в разбавленной соляной кислоте

Навеска $CaCl_2$ в граммах	Количество кислоты, взятой для растворения, в молях	Состав конечного раствора, в молях	Теплота растворения $CaCl_2$ в $\frac{ккал}{моль}$
2,127	0,2277 HCl 27,26 H_2O	0,01916 $CaCl_2 \cdot$ 0,2277 HCl $\cdot$ 27,26 H_2O	18,13
3,703	0,2136 HCl 27,23 H_2O	0,03336 $CaCl_2 \cdot$ 0,2136 HCl $\cdot$ 27,23 H_2O	18,14

Таблица 7

Энергии кристаллических решеток перекисей щелочно-земельных металлов

Вещество	Параметры ячейки в Å			Константа Маделунга [9] A_{r_0}	Энергия кристаллической решетки U в ккал/моль
	a	c	$\gamma=\frac{c}{a}$		
BaO_2	5,34	6,77	1,268	1,6554	717,0
SrO_2	5,02	6,55	1,305	1,6498	752,9

чет ошибочен, так как при вычислении энергий решеток BaO_2, SrO_2 и CaO_2 они приписали эллипсоидальному иону O_2^{--} неправильные размеры. Вместо найденных из параметров элементарных ячеек BaO_2 и SrO_2 [8] размеров иона O_2^{--} в 3,96 и 2,48 Å они исходили из значений 5,12 и 3,34 Å.

Таблица 8

Сродство молекулы кислорода к двум электронам. Все величины приведены в ккал/моль

Вещество	S_M [11]	I_M [12]	$Qf(MO_2)$	U	$E_{O_2 \to O_2^{--}}$
BaO_2	41,9	350,6	151,9	717,0	—172,6
SrO_2	39,2	384,7	150,8	752,9	—178,2
				Среднее	—175 ± 3 ккал/моль

В заключение приводим наиболее надежные данные для сродства атома и молекулы кислорода к одному и двум электронам.

$$O + e^- = O^-, \quad E_O = +52 \pm 5 \text{ ккал } [15, 16],$$
$$O + 2e^- = O^{--}, \quad E_{O \to O^{--}} = -168 \pm 10 \text{ ккал } [17],$$
$$O_2 + e^- = O_2^-, \quad E_{O_2} = +22 \pm 10 \text{ ккал } [13],$$
$$O_2 + 2e^- = O_2^{--}, \quad E_{O_2 \to O_2^{--}} = -175 \pm 15 \text{ ккал.}$$

Выводы

1. Определены теплоты растворения хлоридов и перекисей бария, стронция и кальция в разбавленной соляной кислоте.

2. Из полученных данных найдены для теплот образования BaO_2, SrO_2 и CaO_2 значения $151,89 \pm 0,25$; $150,80 \pm 0,15$ и $155,77 \pm 0,16$ ккал/моль.

3. Вычислены энергии решеток перекисей бария и стронция с использованием полученных ранее значений констант Маделунга для решеток этого типа, и найдено для сродства молекулы кислорода к двум электронам значение -175 ± 15 ккал.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
19.II.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Berthelot, Ann. chim. phys., (5) **6**, 209, 1875; (5), **21**, 153, 1880.
2. R. Forcrand, C. R., **130**, 1017, 1388, 1900.
3. С. И. Райхштейн, И. А. Казарновский, Журн. физ. химии, **3**, 83, 1932; С. И. Райхштейн, Диссертация, Москва, 1939.
4. Л. И. Казарновская и И. А. Казарновский, Журн. физ. химии, **25**, 293, 1951.
5. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др. Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949.
6. W. A. Roth, R. Grau, A. Meichsner, Zs. anorg. allg. Chem., **193**, 163, 1930.
7. И. А. Казарновский, Журн. физ. химии, **14**, 320, 1940.
8. Д. Бернал, Е. Дятлова, И. А. Казарновский, С. И. Райхштейн, А. Вард, Zs. Kristallogr., **92**, 344, 1935.
9. Л. И. Казарновская, Журн. физ. химии, **20**, 1403, 1946.
10. M. Born, J. E. Mayer, Zs. f. Phys., **75**, 1, 1932.
11. Bureau of Mines, Bull., 383, 1935; Bull., 393, 1936.
12. Landolt-Börnstein, I B., 1. T., 1950.
13. И. А. Казарновский, ДАН, **59**, 67, 1948.
14. M. G. Evans, N. Uri, Trans. Farad. Soc., **45**, 224, 1949.
15. M. Metlay, S. Kimball, Journ. Chem. Phys., **16**, 774, 1948.
16. W. W. Lozier, Phys. Rev., **45**, 752, 1934.
17. J. Sherman, Chem. Rev., **11**, 149, 1932.

АДСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНЫ В ПЛАТИНИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЯХ

Г. К. Боресков и А. П. Карнаухов

Активность катализаторов, как известно, зависит от многих факторов. Из них наиболее важными являются химический состав катализатора, величина его поверхности и структура. Для катализаторов данного состава активность может меняться в широких пределах в зависимости от величины поверхности. Поэтому для их характеристики целесообразно пользоваться удельной каталитической активностью, т. е. активностью, отнесенной к единице поверхности. Для вычисления удельной активности, очевидно, необходимо знание величины работающей поверхности катализатора.

Методы определения величины поверхности простых катализаторов к настоящему времени достаточно хорошо развиты [1]. Ими можно пользоваться также для измерения общей поверхности сложных катализаторов. Часто применяемое в каталитической практике нанесение катализаторов на носители, а также промотирование их ставят в порядок дня проблему раздельного измерения поверхности каталитически активной части таких сложных систем. Без решения этой методической задачи невозможно количественное изучение свойств сложных катализаторов.

Раздельное измерение величины поверхности проводилось до сих пор всего лишь в нескольких случаях. Первое такое определение было сделано Р. Х. Бурштейн [2] для платины, нанесенной на уголь. Другое селективное измерение поверхности было выполнено Эмметом и Брюнауэром [3], которые определили долю поверхности, занимаемую железом в промотированном катализаторе для синтеза аммиака. В этой работе измерялась низкотемпературная химическая адсорбция окиси углерода на железе, которая определялась как разность величин суммарной и физической адсорбции на всей поверхности катализатора. Поскольку эта разность становилась постоянной при давлениях, превышающих несколько миллиметров ртутного столба, было сделано заключение, что она соответствует монослою адсорбированных молекул, и отсюда была вычислена поверхность, занимаемая железом. В дальнейшем [4, 5] эта методика была применена без каких-либо изменений к промотированным кобальтовым катализаторам, нанесенным на кизельгур, а также к системе никель — окись алюминия. П. Ю. Бутягин [6] для измерения указанным методом поверхности платины на сернокислом барии использовал кислород и пропилен. Во всех перечисленных работах, однако, поверхностная концентрация определяемого компонента была относительно высока — от 10 до 80% общей поверхности. При переходе к малоконцентрированным системам точность метода становится низкой, так как в этом случае химическая адсорбция представляет небольшую разность величин суммарной и физической адсорбции и поэтому не может быть точно измерена. Между тем системы с малым содержанием катализатора представляют значительный интерес, так как активный компонент часто наносится в небольшом количестве на носители с сильно развитой поверхностью.

В литературе имеется только один пример раздельного измерения поверхности для малоконцентрированных систем, выполненного в цитированной выше работе Р. Х. Бурштейн для платины, нанесенной на уголь в количестве 0,2%. Автор измерял адсорбцию водорода на чистом и платинированном угле. Все увеличение адсорбции во втором случае по сравнению с первым относилось за счет платины. Так как определение проводилось при более высоких, чем в предыдущем методе, температурах, при которых физическая адсорбция на угле была уже невелика, а активированная адсорбция на платине достигала значительной величины, то соотношение той и другой, несмотря на малые поверхностные концентрации платины, было благоприятным для сравнительно точного измерения адсорбированных количеств. Р. Х. Бурштейн, однако, не учитывала изменения адсорбционной емкости угля в результате забивки пор и блокировки поверхности нанесенной платиной. Ошибка, вносимая в измерени

этими факторами, тем меньше, чем меньше адсорбция газа на носителе. Между тем выбор газа и условий опыта в данном исследовании, имевшем другие цели, не диктовался задачей селективного измерения поверхности и с точки зрения последнего был до некоторой степени случайным. Поэтому адсорбция водорода на носителе в этой работе составляла примерно такую же величину, как и на платине. Если поверхность угля в результате нанесения платины уменьшается, например, на 15%, то это приведет к такой же ошибке в вычислении адсорбции на платине, а значит, и в вычислении ее поверхности. Следует учесть также, что Р. Х. Бурштейн измеряла адсорбцию в очень небольшом интервале давлений — до 2 мм рт. ст.— что также могло сказаться на точности оценки поверхности. По этим причинам поверхность платины, определенная указанным способом и составляющая величину около 15 м²/г, вероятнее всего преуменьшена, а вычисленный из нее средний размер кристаллов — около 200 Å — преувеличен.

Раздельное определение величины поверхности сложных катализаторов в малоконцентрированных системах

В излагаемой ниже работе [7] сделана попытка измерения величины поверхности платины, нанесенной на силикагель в количестве 0,2 и 0,5%.

Из критического анализа описанных выше работ вытекает, что раздельное определение поверхности компонентов сложного катализатора требует соблюдения следующих условий.

1. Раздельное измерение поверхности должно быть основано на разности адсорбционных свойств отдельных компонентов сложной системы. Это означает, что адсорбируемый газ должен в определенном интервале температур и давлений минимально адсорбироваться на всех компонентах, кроме одного, химическая адсорбция на котором должна составлять достаточно большую величину, чтобы быть надежно измеренной. Выбор того или иного газа и температуры опыта решается, главным образом, взаимным расположением изобар сорбции для всех компонентов сложного катализатора, построенных для удобства сравнения на одном графике.

Естественно, что выбранная температура должна быть такой, чтобы адсорбция на каждом компоненте была равновесной, а растворимость газа — минимальной.

2. В случае системы из двух компонентов должно проводиться измерение адсорбции выбранного газа при установленной температуре сначала на носителе, а затем на сложном катализаторе. Если система состоит из трех и более компонентов, то измерения должны выполняться двумя и более газами, причем выбор каждого из них должен обуславливаться указанными в п. 1 требованиями.

3. Специальными измерениями общей поверхности носителя до и после нанесения на него катализатора должна быть сделана оценка изменения его адсорбционных свойств, происходящего в результате такого нанесения.

Из полученных таким путем данных представляется возможным вычислить изотерму адсорбции выбранного газа на том компоненте, поверхность которого измеряется.

4. Установление величины поверхности катализатора зависит от формы полученной изотермы. Если последняя имеет явно выраженный предел насыщения, то поверхность может быть вычислена в предположении, что этот предел соответствует монослою адсорбированных атомов или молекул. Если изотерма не имеет такого предела, поверхность можно определить, сравнивая полученную изотерму с изотермой адсорбции выбранного газа на чистом катализаторе, величина поверхности которого определена каким-либо из известных методов.

Определение величины поверхности платины, нанесенной на силикагель

Следуя намеченной методике, мы построили по литературным данным графики сорбции различных газов на платине и силикагеле. В ряде случаев, однако, пробелы в этих данных не позволяли получить полную картину

температурной зависимости сорбции. Все же сравнение имеющихся данных показало, что наиболее удобным для измерения является водород, соответствующий график для которого показан на рис. 1. Изобары адсорбции и абсорбции водорода на платине на этом графике построены по литературным данным [8—10], изобара адсорбции на силикагеле — по результатам специально поставленного опыта. Сорбированные количества отнесены к 50 г силикагеля и 0,25 г платиновой черни.

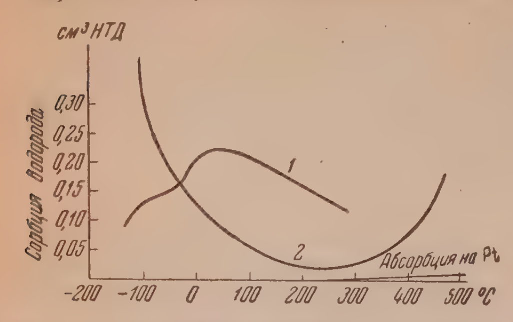


Рис. 1. *1* — адсорбция на Pt; *2* — адсорбция на SiO_2; абсорбция на Pt

Как видно из графика (рис. 1), для данной системы равновесной областью температур является интервал от 40° (максимум адсорбции на платине) до 250° (минимум адсорбции на силикагеле). Наиболее выгодное соотношение адсорбированных количеств соответствует температуре 250°, для которой адсорбция на силикагеле минимальна при достаточно большой адсорбции на платине. Как показывает нижняя кривая, растворимость водорода в платине при 250° очень невелика. Эта температура и была выбрана как температура всех основных опытов.

Для производства адсорбционных измерений была изготовлена обычная объемная адсорбционная установка, схема которой показана на рис. 2. Повышение точности

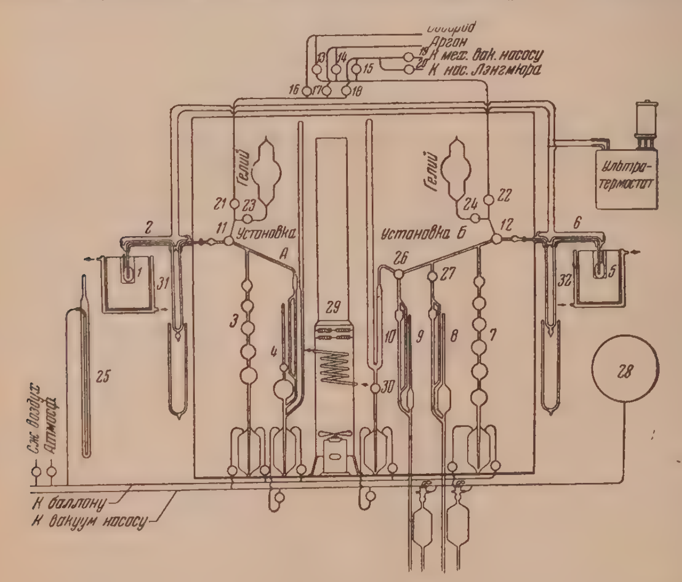


Рис. 2. Схема двух, независимо друг от друга действующих адсорбционных установок: *1, 5* — адсорбционные сосуды; *31, 32* — ловушки, погружаемые в жидкий кислород; *3, 7* — газовые бюретки; *8, 9* — манометры Мак-Леода; *10* — U-образный манометр; *4* — комбинированный манометр, представляющий комбинацию приборов *8, 9, 10*; *29* — вентиляционная труба с вентилятором, холодильником и нагревателем

измерений достигалось следующим путем: а) Вся установка была заключена в большой воздушный термостат, внутри которого поддерживалась постоянная температура $25 \pm 0{,}05°$. Наружные части установки, находившиеся вне воздушного термостата,

заключены в стеклянную оболочку, по которой циркулировала вода с температурой 25 ± 0,1°. Адсорбционный сосуд помещался в блочную алюминиевую печь с температурой 250 ± 0,5°. б) Перед началом адсорбционных измерений была проведена тщательная и многократная калибровка всех приборов и частей установки. в) Особое внимание было обращено на чистоту газов, употреблявшихся при адсорбционных измерениях, и на тщательность эвакуации образцов адсорбентов. г) Измерение давлений от $1 \cdot 10^{-5}$ до 10—12 мм рт. ст. велось специально сконструированными манометрами Мак-Леода, а давлений — от 10 до 760 мм рт. ст. — ртутным коленчатым манометром при помощи катетометра, обеспечивающего точность измерений 0,02 мм рт. ст. Измерение объемов велось шариковой бюреткой, точность калибровки которой составляла ± 0,001 см³ на 50 см³ объема.

В результате этих мер удалось получить точность адсорбционных измерений, позволяющую определять методом низкотемпературной адсорбции газов поверхность порядка 1 м² на навеску адсорбента.

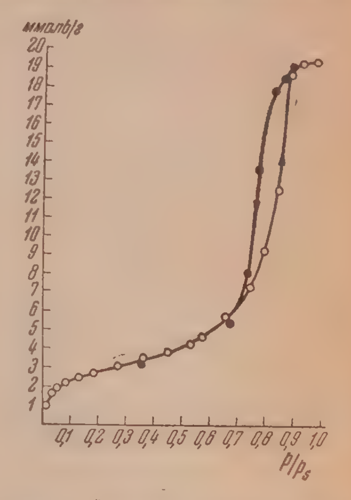


Рис. 3. Изотерма сорбции метилового спирта на исходном силикагеле при 20°. Черные кружки — десорбция

Для измерений использовался стекловидный силикагель, который приготавливался по методике, описанной ранее [11]. Структура исходного силикагеля была изучена при помощи капиллярной конденсации метилового спирта. С этой целью десорбционная ветвь изотермы сорбции метилового спирта (рис. 3) была использована для известного расчета распределения объема пор по величинам эффективных радиусов по уравнению Кельвина. Полученная кривая *2* изображена на рис. 4. С учетом толщины адсорбционной пленки преобладающий эффективный диаметр пор исходного силикагеля равен 60—70 Å. По классификации А. В. Киселева [12] данный образец принадлежит ко второму структурному типу, т. е. к крупно- и однороднопористым сорбентам.

Нанесение платины на силикагель производилось путем адсорбции из раствора на его поверхности комплексной соли тетрааммиаката платины.

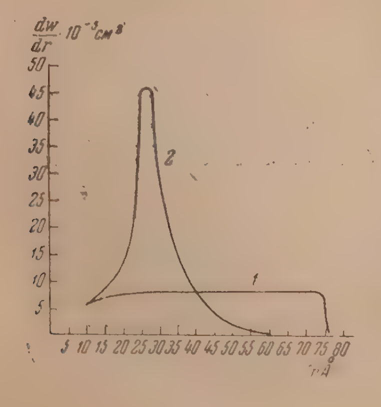


Рис. 4. Распределение объема пор исходного силикагеля по величинам эффективных радиусов (кривая *2*, вычислена по изотерме сорбции метилового спирта, по десорбционной ветви). С учетом толщины адсорбционной пленки преобладающий радиус пор равен 30—35 Å

Последующее прокаливание при 300° приводит к разрушению тетрааммиаката и выделению на поверхности силикагеля чистой платины.

Основные адсорбционные измерения, согласно принятому выше плану, состояли в измерении адсорбции водорода на исходном и платинирован-

ных силикагелях. Исходный силикагель, предварительно прокаленный при 600°, восстанавливался в токе водорода при 500° со скоростью 30 л/час и подвергался затем длительной тренировке при 550°. Изобара адсорбции водорода, снятая на этом образце при давлении порядка 600 мм рт. ст. в интервале температур от —183° до 450°, показана на рис. 5. Как видно из кривой, минимум адсорбции водорода соответствует температуре около 250°, выше которой начинается активированная адсорбция.

На платинированных силикагелях были сняты изотермы адсорбции водорода при 250°. Как и в предыдущем случае, образцы предварительно восстанавливались в токе водорода, а затем тренировались при 550°. Образец 0,2% платинированного силикагеля после снятия изотермы подвергался вторичной тренировке при 600°, и на нем снова снималась изотерма с целью изучения влияния спекания на крупность кристаллов платины. Все три изотермы показаны на рис. 6.

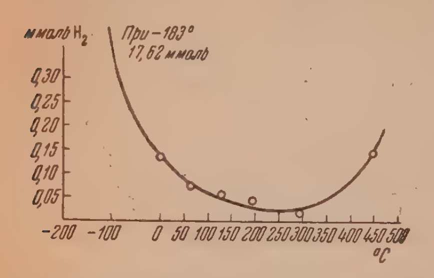


Рис. 5. Изобара адсорбции водорода на 26,87 г исходного силикагеля

Для учета изменения адсорбционной емкости исходного силикагеля после нанесения на него платины была исследована адсорбция аргона при —183° и метилового спирта при 20° на исходном и платинированных образцах (рис. 9 и 10). Обработка полученных данных методом Брюнауэра, Эммета, Теллера показала, что поверхность исходного силикагеля уменьшается на 14 и 20% при нанесении 0,2 и 0,5% платины, соответственно (табл. 2).

Вследствие того что адсорбция водорода на силикагеле составляет очень малую величину (при 640 мм рт. ст. доля покрытия его поверхности водородом составляет 0,0002), мы не имели возможности снять изотерму адсорбции на силикагеле при 250°. Воспользовавшись значением адсорбции водорода при 250° и 640 мм рт. ст., найденным из изобары, и предполагая, что при таких малых заполнениях изотерма подчиняется закону Генри, т. е. прямолинейна *, мы построили на рис. 6 (пунктирные прямые) предполагаемые изотермы адсорбции водорода на силикагеле с учетом вышенайденного изменения его поверхности при платинировании. Разность сплошных и пунктирных изотерм на рис. 6 дает изотермы адсорбции водорода на платине платинированных силикагелей (рис. 7).

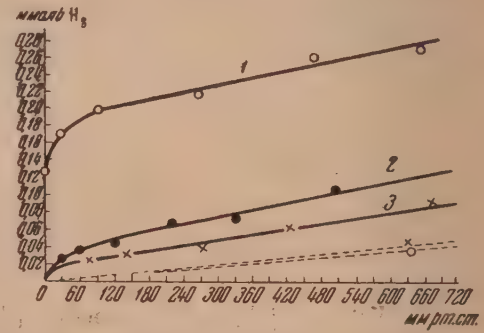


Рис. 6. Изотермы адсорбции водорода на исходном и платинированных силикагелях при 250° С. Величины адсорбции относятся к 50 г навески. *1* — 0,5% Pt — силикагель; *2* — 0,2% Pt — силикагель; *3* — 0,2% Pt — силикагель (после спекания)

Так как полученные изотермы не обнаруживают тенденции к насыщению, поверхность нанесенной платины можно вычислить сравнением адсорбции водорода на ней и на чистой платине с известной поверхностью. Для возможности такого сопоставления была изучена адсорбция водорода на платиновой черни (рис. 8), превратившейся в процессе тренировки при

* Прямолинейность изотермы адсорбции ряда газов на силикагеле при малых заполнениях наблюдали различные авторы [13—15]

550° в губчатую платину. Поверхность этого образца чистой платины мы измерили низкотемпературной адсорбцией аргона и получили величину 0,17 м²/г. Сравнивая адсорбцию водорода на нанесенной и чистой платине и полагая, что величина адсорбции пропорциональна поверхности *, мы вычислили удельную поверхность и среднюю крупность кристаллов ** нанесенной платины. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Удельная поверхность нанесенной платины и средняя крупность ее кристаллов

Адсорбент	Температура тренировки, °С	Продолжительность тренировки, часы	Удельная поверхность, м²/г	Средний размер кристаллов, Å
Губчатая платина	550	60,5	0,17	16 500
Платина в 0,5% платинированном силикагеле	550	92,5	70	40
Платина в 0,2% платинированном силикагеле	550	72	55	50
Платина в 0,2% платинированном силикагеле	600	154	30	90

Рассмотрение полученных данных приводит нас к следующим выводам.

1. На поверхности исследованного носителя платина находится в форме кристаллов, средний размер которых соответствует по порядку величины преобладающему размеру пор носителя (60—70 Å). Действительно, если бы платина располагалась в виде монослоя с плотностью, отвечающей граням 100 кристаллов платины, то ее поверхность составила бы 240 м²/г, т. е. должна была бы быть в четыре раза больше, чем найдено для образцов, тренировавшихся при 550°, и в восемь раз больше, чем у образца, тренировавшегося при 600°.

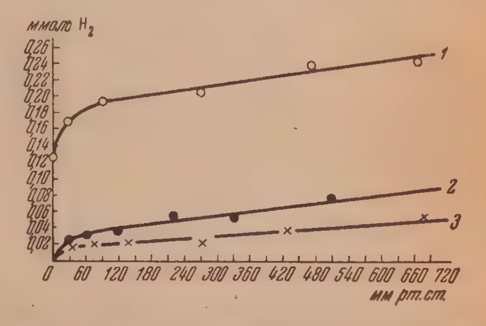


Рис. 7. Изотермы адсорбции водорода на платине, платинированных силикагелей при 250° С. *1* — 0,5% Pt — силикагель; *2* — 0,2% Pt — силикагель; *3* — 0,2 Pt%

Присутствие кристаллической платины подтверждается также и рентгенографическим исследованием наших образцов, выполненном в рентгеновской лаборатории института им. Карпова Н. Г. Севастьяновым. На дебаеграммах платинированных силикагелей отчетливо видны интерференционные кольца, соответствующие кристаллической платине.

Если предположить, что только часть платины находится на силикагеле в форме кристаллов и принять для их размеров максимальное значение, допускаемое величиной пор силикагеля 100 Å, то наибольшая возможная доля платины в аморфной форме составит для образца с 0,5% платины всего 20%, а для образца с 0,2% платины, прогретого при 600°, только 1,5%. Учитывая, что такое резкое разделение платины на аморфную и крупнокристаллическую маловероятно, этот процент возможного присутствия аморфной платины должен быть значительно снижен.

* Сопоставление проводилось для таких значений адсорбции, которые близки к образованию монослоя адсорбированного водорода (в нашем случае в интарвале давлений 340—640 мм рт ст.). В этом случае допущение о пропорциональности между величиной адсорбции и поверхностью справедливо даже при различном характере неоднородности поверхности обоих образцов [7].

** В предположении, что кристаллы имеют кубическую форму.

2. Размеры кристаллов платины в 0,5 и 0,2% платинированных силикагелях довольно близки друг к другу. Небольшое различие, возможно, обусловлено неточной воспроизводимостью условий осаждения платины, а также ошибками в определении величины поверхности.

3. При нагревании платиновой черни до 550° происходит сильное ее спекание и превращение в серую губчатую платину со средним размером кристаллов свыше 1 μ. Платина, нанесенная на силикагель, обладает несравненно более высокой термической устойчивостью; после тренировки в тех же условиях средний размер кристаллитов не превышает 50 Å.

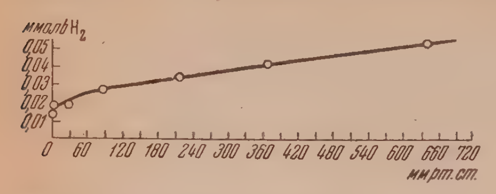


Рис. 8. Изотерма адсорбции водорода на 21 г губчатой платины при 250°

Увеличение температуры и продолжительности тренировки приводит к заметному укрупнению кристаллов платины в 0,2% платинированном силикагеле. Это увеличение крупности кристаллов в процессе нагрева до 600°, так же как первоначальное образование кристаллов платины при приготовлении платинированного силикагеля, свидетельствует о том, что атомы платины имеют поверхностную подвижность, требующую определенной энергии активации и потому особенно сильно проявляющуюся при высоких температурах. В случае платиновой черни, благодаря непосредственному контакту между отдельными кристалликами, этот процесс приводит к образованию сравнительно крупных кристаллитов платины. Процесс укрупнения кристаллов металла на носителе в значительной мере затруднен, так как «собирание» атомов платины в этом случае должно происходить с огромной, с точки зрения атомных расстояний, поверхности.

Экспериментально факт подвижности атомов был достаточно убедительно доказан ранее А. Б. Шехтер с сотрудниками [16].

Влияние нанесения платины на величину поверхности исходного силикагеля

Нанесение катализаторов на инертные носители всегда в какой-то мере изменяет физико-химические свойства последних. Представляло интерес изучить характер этих изменений, особенно с точки зрения величины поверхности и структуры носителей. Интересно также было выяснить вопрос о надежности измерений общей поверхности и о факторах, влияющих на точность этих измерений. С этой целью было предпринято изучение адсорбции на исходном силикагеле трех различных паров: аргона при —183°, метилового спирта при 20° и азота при —183° и на платинированных силикагелях аргона при —183° и метилового спирта при 20°. Измерение адсорбции аргона велось на описанной выше объемной установке, азота и метилового спирта — на весах Мак-Бэна. На рис. 3, 9 и 10 представлены полученные изотермы для аргона и метилового спирта. Обработка экспериментальных данных производилась по методу Брюнауэра, Эммета, Теллера [17], по методу А. В. Киселева [18], а

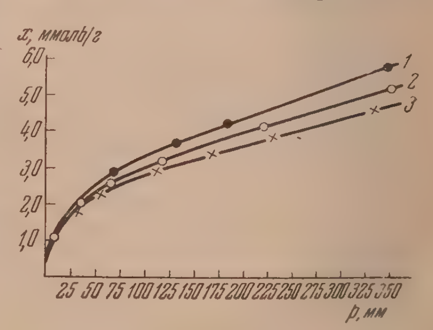


Рис. 9. Изотермы адсорбции аргона на исходном и платинированных силикагелях при — 183° С. *1* — исходный силикагель; *2* — 0,2% Pt — силикагель; *3* — 0,5% Pt — силикагель

также по кривой распределения поверхности по эффективным радиусам. Кроме того, для азота вычисление поверхности велось по Юра и Гаркинсу [19]. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Удельная поверхность исходного и платинированных силикагелей в м²/г

Адсорбент	Содержание платины в %	По аргону [17]	По метиловому спирту			По азоту	
			[17]	по А. В. Киселеву [18]	по кривой распределения	[17]	[19]
Исходный силикагель . .	0,0	355	350	330	380	400	340
Платинированный силикагель	0,2	310	300	—	—	—	–
Платинированный силикагель	0,5	280	290	—	—	—	—

Как видно из таблицы, в пределах одного метода величина поверхности каждого силикагеля не слишком отличается при измерении ее различными парами. Так, для метода [17] среднее значение удельной поверхности

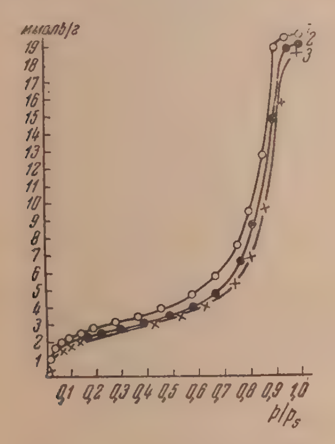


Рис. 10. Изотермы адсорбции метилового спирта на исходном и платинированных силикагелях при 20°. *1* — исходный силикагель; *2* — 0,2% Pt — силикагель; *3* — 0,5% Pt — силикагель

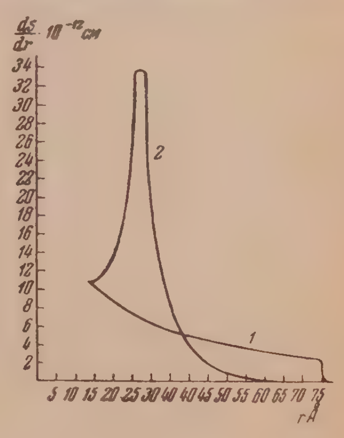


Рис. 11. Распределение поверхности пор исходного силикагеля по величинам эффективных радиусов (кривая *2*). Вычислено по кривой *2* рис. 4 в предположении, что соотношение объема и поверхности пор соответствует тому, какое имеется в цилиндрических порах

исходного силикагеля составляет 368 м²/г; отклонения от этого значения совсем невелики для аргона (2,5%) и для метилового спирта (4%) и несколько больше для азота (10%). Для платинированных силикагелей данные по аргону и метиловому спирту практически совпадают.

При сопоставлении результатов, полученных различными методами, можно видеть, что методы [17] и [19] по азоту дают расхождение на 15%. Что касается метода Киселева [18], то вычисленная по нему поверхность адсорбционной пленки, предшествующей началу капиллярной конденсации и равная 330 м²/г, не намного отличается от поверхности, вычисленной

по [17] (в среднем 368 м²/г). Такое совпадение можно объяснить тем, что данный силикагель относится к типу крупнопористых сорбентов и к началу капиллярной конденсации очень небольшое количество его пор оказывается заполненным адсорбированным паром. Поверхность исходного силикагеля была вычислена также по площади под кривой распределения поверхности пор по эффективным радиусам (рис. 11). Полученное значение 380 м²/г является несколько преувеличенным по сравнению с другими методами, что можно объяснить тем, что реальная структура пор составлена, повидимому, из элементов с меньшим, чем для цилиндра, соотношением поверхности и объема.

Резюмируя рассмотрение таблицы, можно отметить, что:

1. Наибольшую погрешность в измерение поверхности вносит метод обработки экспериментальных данных (расхождение до 15%).

2. Применение различных паров для адсорбции менее сильно сказывается на точности результатов (максимальные отклонения в величине поверхности до 10%). Этот вывод правомочен, конечно, до тех пор, пока размер адсорбируемых молекул не превышает размера наиболее тонких пор.

3. Точность самих адсорбционных измерений на объемной и весовой установках для таких материалов с высоко развитой поверхностью, как силикагель, является третьим по значению фактором, оказывающим влияние на точность измерения поверхности. Об этом свидетельствуют практически совпадающие результаты, полученные на разных установках, а также незначительный разброс точек на изотермах.

Что касается ответа на второй интересующий нас вопрос относительно изменения величины поверхности исходного силикагеля после его платинирования, то уже простое сопоставление изотерм адсорбции аргона и метилового спирта, сделанное на рис. 9 и 10, показывает, что нанесение платины приводит к довольно значительному изменению адсорбционных свойств исходного силикагеля. Это качественное заключение подтверждается вычислением величины поверхности. Из табл. 2 следует, что поверхность исходного силикагеля уменьшается (в среднем по аргону и метиловому спирту) на 14% при нанесении 0,2% платины и на 20% при нанесении 0,5% платины.

В заключение приносим глубокую благодарность Н. Г. Севастьянову за снятие дебаеграмм, а также М. С. Борисовой, В. Н. Краснопольской и Л. А Осташенковой за помощь при измерениях.

Выводы

1. Разработан адсорбционный метод измерения величины поверхности платины, нанесенной на пористый носитель. Высказаны общие соображения о применении метода к системам с малыми поверхностными концентрациями катализатора.

2. Изучена адсорбция водорода на платинированных силикагелях. Из полученных данных вычислена величина поверхности платины, нанесенной на силикагель в количестве 0,2 и 0,5%.

3. На основании измерения поверхности, а также рентгенографического исследования, показано, что на поверхности силикагеля основное количество платины находится в кристаллической форме.

4. Изучением адсорбции аргона и азота при —183° и метилового спирта при 20° на исходном и платинированных силикагелях найдено, что поверхность исходного силикагеля уменьшается на 20% при нанесении 0,5% платины и на 14% при нанесении 0,2%.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
19.II.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, Усп. химии, 14, 367, 1945.
2. Р. Х. Бурштейн, А. Н. Фрумкин, Trans Farad. Soc., 28, 273, 1932.
   Р. Х. Бурштейн, С. М. Петров, П. И. Левин, Phys. Zs. d. Sowjetun., 4, 197, 1933.
   Р. Х. Бурштейн, Диссертация, Физ-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1951.
3. P. Emmett, S. Brunauer, Journ. Am. Chem. Soc., 59, 310, 1553, 1937.
4. R. Anderson, W. Hall, L. Hofer, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 2465, 1948.
5. F. Hill, P. Selwood, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 2522, 1949.
6. П. Ю. Бутягин, Диссертация, Ин-т физ.-хим. АН СССР, 1949.
7. А. П. Карнаухов, Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1951.
8. A. Sieverts, H. Brüning, Zs. anorg. Chem., 201, 122, 1931.
9. A. Sieverts, E. Jurisch, Ber., 45, 225, 229, 1912.
10. К. Смителлс, Газы и металлы, Металлургиздат, М., 1940.
11. Г. К. Боресков, М. С. Борисова, О. М. Джигит, В. А. Дзисько, В. П. Древинг, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, Журн. физ. химии, 22, 603, 1948.
12. А. В. Киселев, Журн. физ. химии, 23, 452, 1949.
13. W. Kälberer, H. Mark, Zs. phys. Chem., A 139, 151, 1928.
14. S. J. Gregg, The Adsorption of Gases by Solids, N. Y., 1934.
15. W. A. Patrick, W. C. Preston, A. E. Owens, Journ. Phys. Chem. 29, 421, 1925.
16. А. Б. Шехтер, А. И. Ечеистова, И. И. Третьяков, Журн. физ. химии, 24, 202, 1950.
17. S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
18. А. В. Киселев, Проблемы кинетики и катализа, вып. 6, М., 1949.
19. G. Jura, W. D. Harkins, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 1366, 1944.

К ВОПРОСУ О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

М. В. Охотин и И. Г. Бажбеук-Меликова

Большинство исследователей не подвергает сомнению плавный характер температурной зависимости поверхностного натяжения, присущий веществам в жидком и переохлажденном состояниях. Однако следует отметить, что С. С. Уразовский и П. М. Четаев [1] на основании развиваемых ими взглядов о молекулярной полиморфии допускают нарушение плавного характера температурной зависимости поверхностного натяжения в области переохлажденного жидкого состояния у монотропнополиморфных веществ (ацетамид, бензол и др.). Это нарушение выражается в виде изломов на кривой σ — T в точках, соответствующих точкам фазового превращения. (Здесь и далее коэффициент поверхностного натяжения будет обозначаться σ.)

Таблица 1

Наименование стекол	Окислы						
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	B_2O_3	SO_3
Оконное	72,74	0,35	6,24	3,64	16,35	—	0,59
ЗС-5	67,74	3,76	0,50	0,08	8,15	19,77	—

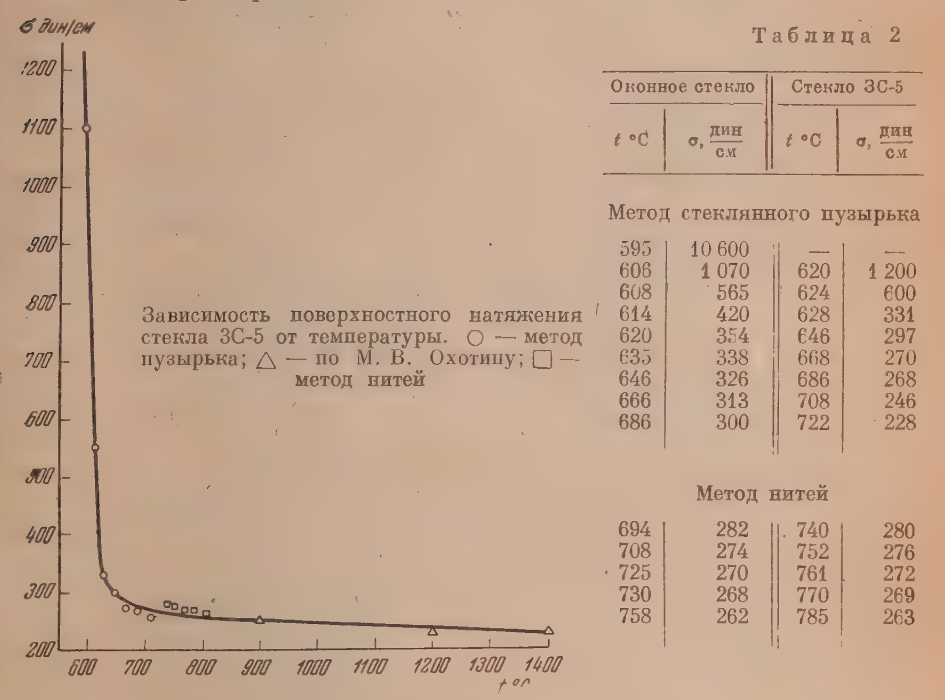
Что касается температурной зависимости поверхностного натяжения силикатных стекол, в литературе имеются данные только для области расплавленного стекла. В низкотемпературных областях данные по поверхностному натяжению весьма ограничены. Имеющиеся в литературе работы по поверхностному натяжению стекла в высоковязком состоянии касаются только разработки методов определения σ и не содержат систематических исследований этой константы в зависимости от состава и температуры. Встречающиеся в них отдельные замечания посвящены случайным стеклам, измеренным при самых различных температурах. На основании этих разрозненных данных судить о температурной зависимости поверхностного натяжения не представляется возможным.

Для решения поставленной задачи — получение температурной зависимости σ стекла в высоковязком состоянии, а также получение кривой σ — T в широком температурном интервале — были использованы два метода измерения σ, применимые в различных температурных пределах: метод стеклянного пузырька и разработанный авторами новый вариант метода нитей.

Метод стеклянного пузырька состоит в определении давления в пузырьке, обусловленного действием сил поверхностного натяжения и веса верхней половины стеклянного пузырька. По этому методу авторами настоящей статьи в Институте стекла было проведено определение σ нескольких промышленных стекол.

Новый вариант метода нитей позволяет проводить измерения σ в интервале несколько более высоких температур, чем метод пузырька. В методе нитей используется явление пластичности стеклянных нитей и определяется температура, при которой можно рассчитать σ в точке с нулевой деформацией.

Температурная зависимость поверхностного натяжения по этим двум методам была получена (табл. 2) для промышленных технических стекол, составы которых приведены в табл. 1.



Зависимость поверхностного натяжения стекла ЗС-5 от температуры. ○ — метод пузырька; △ — по М. В. Охотину; □ — метод нитей

Таблица 2

Оконное стекло		Стекло ЗС-5	
t °C	σ, дин/см	t °C	σ, дин/см
Метод стеклянного пузырька			
595	10 600	—	—
606	1 070	620	1 200
608	565	624	600
614	420	628	331
620	354	646	297
635	338	668	270
646	326	686	268
666	313	708	246
686	300	722	228
Метод нитей			
694	282	740	280
708	274	752	276
725	270	761	272
730	268	770	269
758	262	785	263

Приведенный экспериментальный материал прежде всего указывает на то, что использование двух методов позволило получить температурную зависимость поверхностного натяжения в значительно большем интервале.

На общей кривой σ — T выделяются два участка: участок резкого изменения σ и участок незначительного изменения σ.

Первый участок, относящийся к низкотемпературной области кривой, построенной на основании опытных данных, полученных по методу пузырька, содержит не абсолютные величины σ, так как последние несколько завышены. Однако эти данные дают относительную оценку больших значений σ в интервале размягчения. Характер этой части кривой, полученной по методу пузырька, экспериментально подтверждает взгляд О. К. Ботвинкина о резком изменении коэффициента поверхностного натяжения стекла в интервале размягчения в связи со сложными молекулярными процессами, происходящими в структуре стекла при изменении температуры.

Величины σ, полученные по методу пузырька и по методу нитей, согласуются также с данными М. В. Охотина, полученными ранее по методу прилипающего цилиндра для области расплавленного стекла (рис. 1). Таким образом, в настоящей работе впервые получена полная кривая температурной зависимости поверхностного натяжения стекла по трем методам: по методу пузырька, по методу нитей и по методу прилипающего цилиндра Охотина.

Несмотря на незначительную точность метода пузырька (9%), мы склонны выражать зависимость σ — T непрерывной кривой и на основании наших экспериментальных данных не решаемся высказаться в пользу теории молекулярной полиморфии, которая, однако, может представить интерес для таких веществ, какими являются силикатные стекла.

Выводы

1. Исследована температурная зависимость поверхностного натяжения стекла 3С-5 и оконного в высоковязком состоянии.

2. Впервые экспериментально получена кривая температурной зависимости поверхностного натяжения силикатных стекол от высоковязкого до расплавленного состояния по трем методам.

Всесоюзный институт стекла
Москва

Поступила
9.III.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Уразовский и П. М. Четаев, Журн. физ. химии, 25, 426, 1951.

ИНДИКАТОРЫ ПОМУТНЕНИЯ ПРИ ФИЗИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

С. И. Спиридонова

В лабораторной практике очень часто возникает необходимость проводить скорое определение концентрации какого-либо раствора, состоящего из растворителя и одного растворенного вещества. Подобная задача в отношении кислот, оснований и некоторых солей решается обычным титрованием, основанным на известных химических реакциях. Однако для растворов значительного числа солей и очень многих органических соединений (неэлектролитов) такое определение связано со сложными и длительными операциями весового анализа и часто требует применения дорогих и дефицитных реактивов. В таких случаях крайне заманчиво иметь в распоряжении общий и скорый метод определения концентрации растворов любого вещества, не зависимый от специфических реакций. В качестве такого метода может служить, по нашему мнению, физическое изотермическое титрование до порога помутнения.

Физическим титрованием обычно пользуются для решения различных вопросов в равновесных системах. Так, С. В. Горбачев [1] этим методом проводил исследования явлений, лежащих на пороге комплексообразования и микрогетерогенности системы галоидного серебра; тем же методом пользовался Р. В. Мерцлин [2,3] при изучении механизма расслаиваемости двойных жидких систем; многие исследователи пользовались и пользуются физическим титрованием для характеристики отношений компонентов между собой в двойных и более сложных системах. Между тем титрование гомогенных смесей до расслаивания и гетерогенных систем до момента гомогенизации с аналитическими целями для определения концентрации компонентов исходных систем использовано совершенно недостаточно.

Первую попытку применить физическое титрование для аналитических целей мы видим в исследовании Тухшмидта и Фоллениуса [4], которые для определения содержания этанола в водно-спиртовых смесях предложили титрование таких смесей сероуглеродом до порога помутнения. Позже Куртис [5] для тех же целей заменил сероуглерод толуолом. Е. Н. Гапон [6] сделал попытку придать аналитическое значение системе этанол — бензол — вода, показав, что можно смесь этанол — бензол титровать до расслаивания водой, а спирто-водные смеси титровать бензолом. Ф. Ф. Ратман [7] для определения влаги в метакрезоле использовал титрование влажного крезола бензолом или толуолом. Известна попытка Богина [8] использовать для количественного анализа смеси бутилового и этилового спиртов растворимость воды в такой смеси. Он предложил титровать смесь названных спиртов водой до устойчивого помутнения; по количеству затраченной воды можно по заготовленным эмпирическим кривым (для определенной температуры) устанавливать количественное соотношение взятых спиртов. Такой принцип использован и в исследовании Н. Д. Иерусалимского и М. Н. Бехтеревой [9] при анализе тех же растворителей. Во всех перечисленных примерах указанные авторы предлагают вести расчет концентрации определяемого компонента по калибровочным кривым или по сложным эмпирическим уравнениям.

Нами было описано [10] титрование водой до порога помутнения спиртовых и ацетоновых растворов камфоры, борнеола и нафталина и показано, что в роли определяемого компонента может быть не только индивидуальное вещество, но и целые сложные смеси, как, например, эфирные масла [11]; при этом были установлены условия, при которых возможна линейная зависимость между концентрацией определяемого компонента и объемом титрующей жидкости.

Однако всеми названными случаями исчерпываются почти все описанные примеры аналитического использования физического титрования до порога помутнения. Для многих двойных смесей такое титрование водой применить не удается. Таковы, например, смеси ближайших гомологов среди спиртов, кетонов, кислот, сложных эфиров. Смеси этилового и изоамилового спиртов можно титровать водой до порога помутнения, так как изоамиловый спирт очень плохо растворяется в воде, в то время как

смесь из этилового и метилового спиртов такому титрованию не поддается, потому что и этанол, и метанол неограниченно смешиваются с водой; также ведут себя смеси этанола или метанола с изопропанолом, метанола с ацетоном, ацетона с метилэтилкетоном и другие аналогичные системы.

Таким образом, область бинарных систем, при физическом титровании которых помутнение создается одним из компонентов взятой бинарной смеси или добавляемым (третьим) компонентом, является, действительно, довольно ограниченной. Этим и объясняется немногочисленность примеров приложения такого титрования в аналитической практике.

Совершенно очевидно, что титрование бинарной смеси до порога помутнения связано с растворимостью, главным образом, одного из компонентов возникающей трехкомпонентной системы. В тех случаях, когда ни один из трех компонентов не достигает в системе предела растворимости, не может быть получено расслаивание системы. Но можно представить следующую картину. Пусть бинарная смесь состоит из ацетона и метанола. Введением в смесь воды мы не можем добиться никакого помутнения, так как названные органические растворители смешиваются с водой в любых отношениях. Однако если в ацетоне или метаноле растворить какое-либо вещество, трудно растворимое в воде, то такие растворы можно титровать водой до помутнения. Повидимому, также можно титровать водой до расслаивания и растворы указанного выше вещества (например, фурфурола) в смеси названных спиртов. Надо предполагать, что в зависимости от количественного соотношения взятых растворителей, при одинаковом содержании третьего компонента (трудно растворимого в воде), можно достигать порога помутнения при различном количестве добавляемой воды. Тогда указанный третий компонент, вводимый в систему в постоянном количестве перед титрованием (на одинаковые объемы бинарной смеси), мог бы играть роль индикатора помутнения при физическом титровании.

Ввиду сказанного можно задаться вопросом: нельзя ли скорый и простой метод физического титрования распространить на большинство бинарных смесей и сделать его общим методом для количественного анализа растворов как водных, так и неводных, где в качестве растворенного вещества могут быть и неэлектролиты и ионогенные соединения? В указанном направлении мы и предприняли свое исследование. В качестве титрующего компонента мы во всех случаях использовали воду, в роли же индикаторов помутнения взяты некоторые неэлектролиты, трудно растворимые в воде.

Необходимо отметить, что уже более 25 лет известны индикаторы помутнения, предложенные Негели [12]. Однако такие индикаторы имеют специальное значение только при алкали- и ацидиметрии. Негели использовал способность некоторых обратимых коллоидов (коллоидальные кислоты или основания) свертываться в очень узком интервале pH и создавать в этот момент помутнение при титровании их кислотами или основаниями.

В предлагаемом нами методе помутнение создается не коагуляцией полуколлоидов при изменении концентрации водородных ионов, а путем изменения растворяющей способности растворителя введением необходимого объема нерастворителя, причем среда может быть и кислой, и щелочной, и нейтральной. Это существенно отличает наше предложение от метода Негели как по принципу использования взятых индикаторов, так и по широте области применения последних, причем в качестве таких индикаторов могут быть очень многие из простейших органических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физическое титрование водой водно-спиртовых и водно-ацетоновых смесей в присутствии камфоры или борнеола в роли индикатора помутнения

Система: этанол — вода. Из абсолютного этилового спирта разведением водой были приготовлены смеси с содержанием алкоголя от от 50 до 100 объемных процентов. Изотермическое разведение спирта водой до удвоенного объема принималось как уменьшение концентрации спирта

в два раза; объемный эффект концентрации компенсировался введением дополнительного количества воды.

В качестве индикатора помутнения в одной серии опытов был использован раствор *d*-камфоры (высушенной в эксикаторе над крепкой серной кислотой, точка плавления 175°) в 95% этиловом спирте; в другой серии опытов был применен спиртовый раствор борнеола; первый раствор в 100 мл содержал 12 г камфоры, второй — 4 г борнеола.

Для титрования смешивались равные объемы приготовленной смеси и раствора соответствующего индикатора (камфоры или борнеола). К 1 мл каждой приготовленной для титрования смеси, взятому в пробирку,

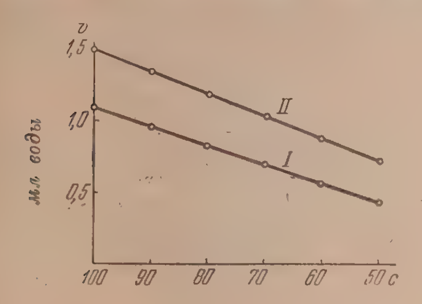


Рис. 1. Объемная концентрация этилового спирта в его смесях с водой. Изотермы помутнения при физическом титровании водных смесей этилового спирта: *I* — в присутствии камформы и *II* — в присутствии борнеола

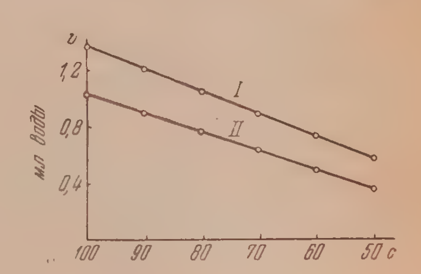


Рис. 2. Объемная концентрация ацетона (*I*) и метанола (*II*) в их бинарных водных смесях. Изотермы помутнения при физическом титровании водой водных смесей ацетона и метанола в присутствии индикаторов помутнения (камфоры и борнеола)

приливалась из микробюретки вода до появления устойчивого помутнения, не исчезающего при встряхивании. Прибавление воды производилось всегда с одной и той же скоростью, медленно, мелкими каплями (до 100 капель из 1 мл), при встряхивании. Пробирка со смесью при титровании помещалась в большой стакан с водой постоянной температуры. Каждая смесь титровалась в трех пробах; средний объем прибавленной воды принимался за истинный.

На рис. 1 даны результаты титрования водой до порога помутнения спиртоводных смесей в присутствии камфоры и борнеола.

Как видно, водно-спиртовые смеси можно с успехом титровать до порога помутнения водой же, если в систему вводить перед титрованием третий компонент, трудно растворимый в воде. Кроме того, в указанных условиях (рис. 1) обнаруживается линейная зависимость между объемной концентрацией спирта и объемами прибавляемой воды до момента расслаивания.

Системы: метанол — вода и ацетон — вода. Из метилового спирта и ацетона, очищенных многократной перегонкой (спирт выкипал при 67°, ацетон — при 56,5°), были получены бинарные водные смеси, содержащие от 50 до 100 объемных процентов метанола или ацетона. Явление контракции учитывалось так же, как и в случае водных смесей этанола, описанных выше.

Водно-спиртовые смеси перед титрованием смешивались в равных объемах со спиртовым раствором камфоры (индикатор помутнения), а водно-ацетоновые смеси — с ацетоновым раствором борнеола. Спиртовый раствор индикатора содержал в 100 мл 5 г камфоры, ацетоновый раствор — 5 г борнеола. Титрование проводилось так же, как и в случае смесей этанол — вода. Результаты титрования представлены на рис. 2.

Линейная зависимость между содержанием органического растворителя в водных смесях и объемом прибавляемой воды до расслаивания, которая

ясно выражена при испытании всех трех исследованных систем, может быть использована, конечно, и для аналитических целей [13].

Действительно, воспользовавшись прямолинейностью полученных изотерм, мы можем написать уравнение прямой, проходящей через две заданные точки с координатами c, v_1 и $c/_2$, v_2:

$$\frac{c-x}{c-c/2}=\frac{v_1-v}{v_1-v_2}; \quad (1)$$

откуда

$$x=c\left[1-\frac{v_1-v}{2(v_1-v_2)}\right]. \quad (2)$$

В табл. 1 дано сравнение взятой объемной концентрации органических растворителей в водных смесях с рассчитанной концентрацией в них по приведенному выше уравнению.

Таблица 1

Сравнение взятых и рассчитанных концентраций органических растворителей в их водных смесях при титровании их водой в присутствии индикаторов помутнения (камфоры и борнеола) при 18°

Вода, прибавленная при титровании, v (мл)	Взятая концентрация растворителя, c		Рассчитанная концентрация, x	Разница $x-c$
	этанол	ацетон		
1,095 (v)	100,00			
0,965	90,00		90,10	+0,10
0,837	80,00		80,30	+0,30
0,705	70,00		69,90	—0,10
0,580	60,00		60,55	+0,55
0,440 (v_2)	50,00		50,00	
1,360 (v_1)		100,00		
1,190		90,00	89,30	—0,70
1,040		80,00	79,90	—0,10
0,880		70,00	69,80	—0,20
0,725		60,00	59,70	—0,30
0,565 (v_2)		50,00	50,00	

Физическое титрование водой водных смесей органических растворителей и бинарных смесей последних в присутствии фурфурола в роли индикатора помутнения

Выше нами описано использование в качестве индикаторов помутнения камфоры и борнеола, которые необходимо вводить в исследуемые смеси в виде растворов. Однако для тех же целей можно применять, даже с большим удобством, и другие соединения. Оказалось, что можно применять в качестве хорошего индикатора помутнения фурфурол, который представляет собой мало летучую жидкость (точка кипения 162°); он смешивается со многими органическими растворителями в любых соотношениях, в воде же имеет ограниченную растворимость. Прибавлением воды к спиртовому или ацетоновому раствору фурфурола можно вызвать интенсивное помутнение последних, причем помутнение таких смесей наступает резко от одной очень малой (избыточной) капли воды из микробюретки.

В присутствии фурфурола можно титровать водой и однородные водные смеси органических растворителей и их бинарные смеси.

Водные гомогенные смеси органических растворителей

Для опытов были приготовлены различные смеси этанола с водой. В мерные колбы на 50 мл были взяты различные количества воды: 2, 4, 6, 8 и 10 мл. Все колбы доливались спиртом до 50 мл и оставлялись на

20—30 мин. в водяном термостате при 18°; затем в них вновь прибавлялся спирт для выравнивания мениска, который снижается в силу явления контракции. Аналогично были приготовлены водные смеси ацетона. Приготовленные для исследования растворы смешивались с равным объемом фурфурола. Так как при смешивании спиртового и ацетонового растворов с фурфуролом происходит заметное охлаждение, то смеси перед титрованием также выдерживались в термостате при указанной выше температуре 15—20 мин.

На рис. 3 даны результаты титрования водой водных смесей этанола и ацетона в присутствии фурфурола. Титрование по 1 мл проводилось в водяном термостате.

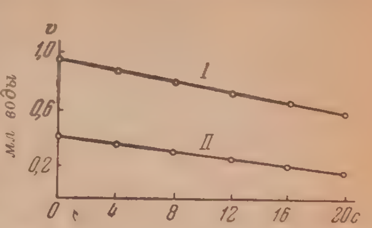


Рис. 3. Влажность этанола (I) и ацетона (II) в объемных процентах. Изотермы помутнения при физическом титровании водой — влажного этанола (I) и (II) — влажного ацетона, в присутствии фурфурола

Так как и в этом случае изотермы помутнения также прямолинейны, то при помощи аналогичного приведенному выше уравнению (2) можно рассчитывать влажность спирта и ацетона [14]. Если для прямых рис. 3 взять в качестве контрольных координаты 0, v_0 и c, v_c, то будем иметь уравнение

$$\frac{0-x}{0-c} = \frac{v_0 - v_x}{v_0 - v_c}, \qquad (3)$$

откуда

$$x = c\,\frac{v_0 - v_x}{v_0 - v_c}. \qquad (4)$$

В табл. 2 дано сравнение взятых и рассчитанных величин влажности этилового спирта.

Таблица 2

Сравнение истинных и рассчитанных концентраций влаги в водных смесях этанола при титровании их водой в присутствии фурфурола при 18°

Истинная концентрация влаги, c (объемные %)	Вода, прибавленная при титровании, v (мл)	Рассчитанная влажность, x	Разница $x-c$
0,00	0,950 (v_0)	4,06	+0,06
4,00	0,880	4,06	+0,06
8,00	0,810	8,12	+0,12
12,00	0,740	12,17	+0,17
16,00	0,675	16,00	0
20,00	0,605 (v_c)		

Бинарные смеси органических растворителей [15]

С положительными результатами были испытаны титрованием водой до порога помутнения в присутствии фурфурола следующие смеси органических растворителей: 1) этанол — ацетон, 2) этанол — метилэтилкетон, 3) этанол — метилизопропилкетон, 4) этанол — изопропиловый спирт, 5) этанол — бензиловый спирт, 6) метанол — ацетон, 7) метанол — метилацетат, 8) ацетон — метилацетат и 9) ацетон — метилэтилкетон. Приведем результаты титрования двух смесей, составленных из растворителей, обладающих очень близкими точками кипения: — ацетон — метанол и ацетон — метилацетат.

Система: ацетон — метанол. Ацетон (точка кипения 56,5°) и метанол (точка кипения 67°) смешиваются неограниченно как между собой, так и с фурфуролом, и с водой. Фурфурол неограниченно растворяется в смеси метанола с ацетоном, но в присутствии влаги растворимость фурфурола падает как в метаноле, так и в ацетоне. Смеси ацетона с метанолом легко титруются водой до помутнения в присутствии фурфурола, причем изменение соотношения между метанолом и ацетоном (при постоянной концентрации фурфурола в смеси) делает возможным достигать помутнения от различного количества прибавляемой воды.

Титровались пробы по 2 мл от смесей равных объемов спирто-ацетоновых растворов с фурфуролом, выдержанных перед титрованием 10—15 мин. в водяном термостате. На рис. 4 даны результаты титрования водой смесей метанола с ацетоном в присутствии фурфурола в роли индикатора помутнения.

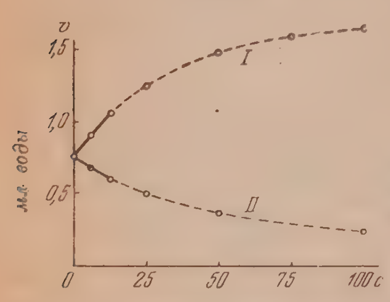


Рис. 4. Объемная концентрация метанола (I) и метилацетата (II) в смесях с ацетоном. Изотермы помутнения при физическом титровании водой смесей ацетона: I — с метанолом и II — с метилацетатом

Система: ацетон — метилацетат. Ацетон и метилацетат имеют почти одинаковые точки кипения: первый — 56,5°, второй — 57,0°. Однако такие смеси легко поддаются количественному анализу титрованием водой в присутствии фурфурола. Результаты титрования смесей ацетона с метилацетатом представлены на рис. 4 (изотерма II). Форма изотерм рис. 4 показывает, что ацетон с примесью небольших количеств метанола или метилацетата можно титровать и с аналитическими целями для количественного определения каждого компонента таких смесей, так как небольшие примеси метанола и метилацетата к ацетону вызывают значительные изменения в объеме добавляемой воды при титровании.

Ввиду того что изотермы помутнения в таких условиях приближаются по форме к прямым, расчет концентрации указанных смесей можно проводить по приведенному выше уравнению [4].

Результаты титрования водой разбавленных растворов метанола в ацетоне (в присутствии фурфурола) приведены в табл. 3, где также дано и сравнение истинных и рассчитанных величин концентрации метанола в ацетоне.

Таблица 3

Физическое титрование водой ацетоновых растворов метанола в присутствии фурфурола при 18°

Взятая концентрация метанола в ацетоне, c (объемные %)	Вода (мл) v_0	v_c	v_x	Рассчитанная концентрация метанола x	Разница $x - c$
0	0,754				
1,000			0,782	1,015	+0,015
2,000			0,810	2,036	+0,036
3,000			0,837	3,024	+0,024
4,000			0,864	3,980	−0,020
5,000			0,890	4,915	−0,085
6,000			0,923	6,120	+0,120
8,000			0,973	7,920	−0,080
10,000		1,030			

Таким образом, все исследованные нами бинарные смеси (12 систем), для которых невозможно прямое титрование водой до порога помутнения, можно подвергать количественному анализу физическим титрованием водой до расслаивания в случае применения третьего компонента в качестве индикатора помутнения. Применение описанного нами косвенного физического титрования (так можно называть наш метод) водой возможно, следовательно, как для определения содержания любого компонента бинарных смесей, так и для определения влажности органических растворителей.

ВЫВОДЫ

1. Состав бинарных гомогенных жидких систем можно определить физическим титрованием до порога помутнения, не сопровождающимся химическими реакциями. Для этого предложено использование третьего компонента в роли индикатора помутнения.

2. Предложен метод косвенного физического титрования бинарных систем до расслаивания, причем в роли индикаторов помутнения могут быть использованы такие органические соединения, которые хорошо растворяются в каждом компоненте бинарной смеси, но трудно или ограниченно растворяются в титрующей жидкости.

3. Метод косвенного физического титрования с применением индикаторов помутнения (камфоры, борнеола, фурфурола) и воды в качестве титрующего компонента применим для определения состава водных растворов многих органических веществ, для определения влажности этих веществ, а также для определения состава смесей органических растворителей.

Зоотехническо-ветеринарный институт
Кафедра общей химии
Саратов

Поступила
25.III.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев, Журн. общ. химии, 4, 1327, 1934.
2. Р. В. Мерцлин, Журн. общ. химии, 5, 907, 1935.
3. Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев, Журн. общ. химии, 5, 771, 1935.
4. Tuchschmidt u. Follenius, Ber., 4, 583, 1871.
5. Curtis, Journ. Phys. Chem., 2, 371, 1898.
6. Е. Н. Гапон, Украинск. хим. журн., 4, кн. 2, 149, 1929.
7. Ф. Ф. Ратман, Журн. прикл. химии, 10, 1233, 1937.
8. C. Bogin, Journ. Eng. Chem., 16, 380, 1924.
9. Н. Д. Иерусалимский и М. Н. Бехтерева, Зав. лаб., 7, 282, 1938.
10. С. И. Спиридонова, Журн. общ. химии, 6, 1071, 1937.
11. С. И. Спиридонова, Новости науки и техники эфиромасл. пром., 3—4, 61, 1938.
12. K. Naegeli, Kolloidchem. Beih., 21, 306, 1926.
13. С. И. Спиридонова, Журн. прикл. химии, 13, 1169, 1940.
14. С. И. Спиридонова, Журн. прикл. химии, 19, 968, 1946.
15. С. И. Спиридонова, Журн. анал. химии, 4, 169, 1949.

К ТЕОРИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ

IV. ПРАВИЛО ПОДОБИЯ. О ПОНЯТИИ «ОБОБЩЕННЫЙ МОМЕНТ»

М. И. Шахпаронов

Ранее нами было показано [1], что коэффициент активности какого-либо из компонентов раствора во многих случаях может быть выражен при помощи следующей формулы:

$$\ln f_{ai} = \alpha\omega \frac{\partial \bar{X}}{\partial N_i}. \quad (1)$$

Здесь f_{ai} — коэффициент активности компонента i, α — положительный множитель, ω — средняя энергия образования пар 2—2 в растворе, $\bar{X}$ — среднее число пар 2—2, т. е. пар частиц растворенного вещества (компонента 2), примыкающих непосредственно друг к другу, N_i — число частиц компонента i, $\bar{X}$ и α являются функциями N_i и ω.

Напомним, что роль стандартного состояния выполняет бесконечно разведенный раствор компонента i в j ($j \neq i$; $i, j = 1,2$). Согласно изложенным ранее выводам [1]

$$\omega = \left[(m_1 - m_2)^2 + 2m_1m_2(1-\delta) - \frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2}{(r_1+r_2)^n}(\eta - 1)\right]\left(\frac{n\rho}{r_1+r_2} - 1\right). \quad (2)$$

n, ρ, δ, η, ε_1 и ε_2 — постоянные, зависящие от свойств частиц (молекул, атомов или ионов), составляющих раствор, а также от закона их взаимодействия, m_1 и m_2 — обобщенные моменты. Согласно уравнению (2), ω определяется свойствами частиц 1 и 2 и не зависит от их концентрации. Это приближение остается справедливым в границах применимости теории [1].

Рассмотрим два раствора различной концентрации, находящихся при одной и той же температуре T. Каждый раствор состоит из одних и тех же компонентов. Число компонентов каждого из раствора равно двум. Концентрация компонентов 1 и 2 в первом растворе, выраженная в молярных дробях, допустим, равна n_1' и n_2'. Концентрация тех же компонентов во втором растворе, предположим, равна n_1'' и n_2''. Примем, что между концентрациями первого и второго растворов существует следующее соотношение:

$$n_1' = n_2'' \quad (3)$$

и, соответственно,

$$n_2' = n_1''. \quad (4)$$

Допустим, что при вычислении коэффициентов активности в первом случае мы выбрали в качестве стандартного такой раствор, в котором $n_2' \to 0$. Во втором случае выберем в качестве стандартного такой раствор, в котором $n_1'' \to 0$. Таким образом, в первом растворе растворителем является компонент 1, а во втором растворе — компонент 2. Сравним выра-

жения для $\ln f_{ai}$ в первом и во втором случаях. Например, для растворителя:

$$\ln f'_{a_1} = \alpha' \left(n'_1 n'_2 \omega'\right) \omega' \frac{\partial \overline{X}\left(n'_1 n'_2 \omega'\right)}{\partial N'_1}, \qquad (5)$$

$$\ln f''_{a_2} = \alpha'' \left(n''_1 n''_2 \omega''\right) \omega'' \frac{\partial \overline{X}\left(n''_2 n''_2 \omega''\right)}{\partial N''_2}. \qquad (6)$$

Нетрудно видеть, что разница между $\ln f_{ai}$ в обоих случаях будет зависеть только от несовпадения значений ω' и ω'', поскольку концентрации растворителя в обоих случаях, согласно (3) и (4), одинаковы. Но из (2) вытекает, что $\omega' = \omega''$. Следовательно, должно иметь место следующее равенство:

$$\begin{aligned} \ln f'_{a_1} &= \ln f''_{a_2}, \\ \ln f'_{a_2} &= \ln f''_{a_1}. \end{aligned} \qquad (7)$$

Иначе говоря, кривые, показывающие зависимость f'_{a_1} и f'_{a_2} от концентрации, если за начало отсчета взята точка $n_2 \to 0$, и кривые, показывающие зависимость f_{a_2} и f_{a_1} от концентрации, если за начало отсчета взята точка $n_1 \to 0$, должны быть симметричными*. Термодинамические свойства раствора компонента 2 в компоненте 1 и раствора компонента 1 в компоненте 2 должны совпадать. Растворы, обладающие такими свойствами, мы будем называть термодинамически подобными растворами.

На основании вышесказанного можно сформулировать следующее правило подобия. Согласно этому правилу, термодинамические свойства растворов компонента A в компоненте B должны повторять аналогичные свойства растворов компонента B в компоненте A.

Если бы формула (1) была точной, то это означало бы, что правило подобия выполняется строго и представляет собой закон. Но формула (1) является приближенной. Она выведена при помощи ряда упрощений и, в частности, при предположении, что частицы представляют собой шары приблизительно равных размеров с одинаковым координационным числом z, причем дальнодействующие силы отсутствуют. Эти предположения лишь более или менее приближенно соответствуют действительности. Ясно, что их нарушение должно вести к отклонениям от формулы (1), а следовательно, и от правила подобия. Далее, при выводе формулы (1) мы пренебрегли членом $\overline{X}\frac{d\omega}{dN_i}$. Если энергия ω заметно меняется с концентрацией, вследствие изменения структуры раствора или каких-либо других причин, то правило подобия, очевидно, должно нарушаться. Таким образом, можно ожидать, что в растворах, в которых имеют место дальнодействующие силы, а также в растворах, квази-кристаллическая структура которых по тем или иным причинам меняется с концентрацией, правило подобия выполняться не будет. По точности подчинения термодинамических свойств того или иного раствора правилу подобия можно в известной мере судить о том, в какой степени справедливы для этого раствора сделанные выше допущения и выводы теории.

Примером раствора, подчиняющегося правилу подобия, может служить система Cd — Zn при 682° (3). На рис. 1 и 2 представлены графики зависимости f_{Cd} и f_{Zn} от концентрации для растворов Zn в Cd (рис. 1) и Cd в Zn (рис. 2). Эти графики весьма близки друг к другу, что указывает на справедливость правила подобия для системы Cd — Zn.

Для численной оценки степени выполнения правила подобия мы воспользуемся отношением $\ln f'_{ai} / \ln f''_{aj}$ $(i \neq j)$. Тогда для системы Cd (1)—Zn (2) при 682° получим данные, приведенные в табл. 1.

* Существование такой симметрии было ранее замечено В. А. Киреевым [2].

Таблица 1

Правило подобия в системе Cd — Zn при 682°

n	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\ln f'_{a_1} / \ln f''_{a_2}$ . . .	0,51	0,67	0,87	0,87	0,90	0,93	0,95	0,95	0,93	0,94
$\ln f'_{a_2} / \ln f''_{a_1}$ . . .	1,11	1,05	1,06	1,06	1,05	1,04	1,07	1,04	1,03	1,04

Согласно табл. 1, наибольшие отклонения от правила подобия имеют место при малых концентрациях. Однако в действительности это не так.

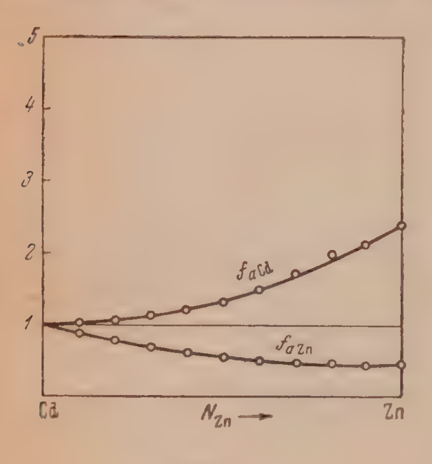


Рис. 1

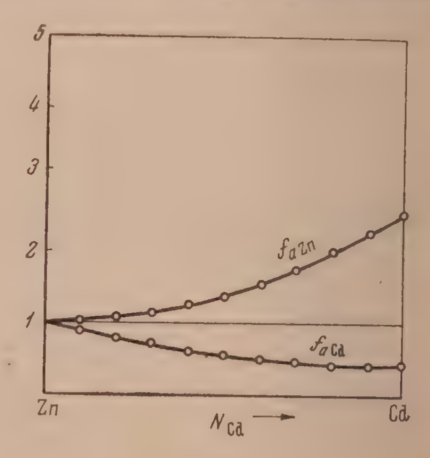


Рис. 2

Заметные отклонения от единицы, наблюдающиеся при малых концентрациях, вызваны главным образом тем, что в процессе расчета приходится осуществлять экстраполяцию значений f_a к $n = 1$. Неточность, вносимая при этом, наиболее резко сказывается именно при малых концентрациях. Кроме того, вообще ошибки в определениях $\ln f^{i}_{ai}$ при малых концентрациях значительно сильнее влияют на величину дроби $\ln f'_{ai}/\ln f''_{aj}$, чем при больших концентрациях.

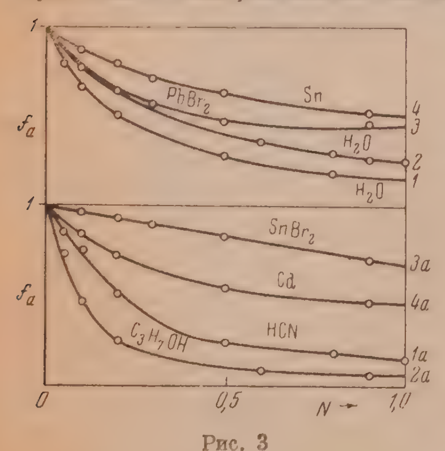


Рис. 3

На рис. 3 приведены различные другие примеры систем, более или менее удовлетворяющих правилу подобия.

Правило подобия, так же как и правило Семенченко, было выведено нами из уравнения (1). Следовательно, оба эти правила должны быть связаны друг с другом. Ознакомление с экспериментальным материалом показывает, что эта связь действительно существует. Растворы, хорошо подчиняющиеся правилу Семенченко, удовлетворяют и правилу подобия. Там, где имеют место резкие нарушения правила Семенченко, например, вследствие комплексообразования, отклонения от правила подобия проявляются сильнее. Эти откло-

нения наиболее сильно выражены для растворов, соответствующих этому типу зависимости f_a от концентрации [10].

Значение правила подобия заключается прежде всего в том, что оно позволяет по термодинамическим свойствам раствора вещества А в веществе В судить о термодинамических свойствах раствора вещества В в веществе А.

В качестве примера значительного отклонения от правила подобия приведем систему Cd(1) — Sb (2).

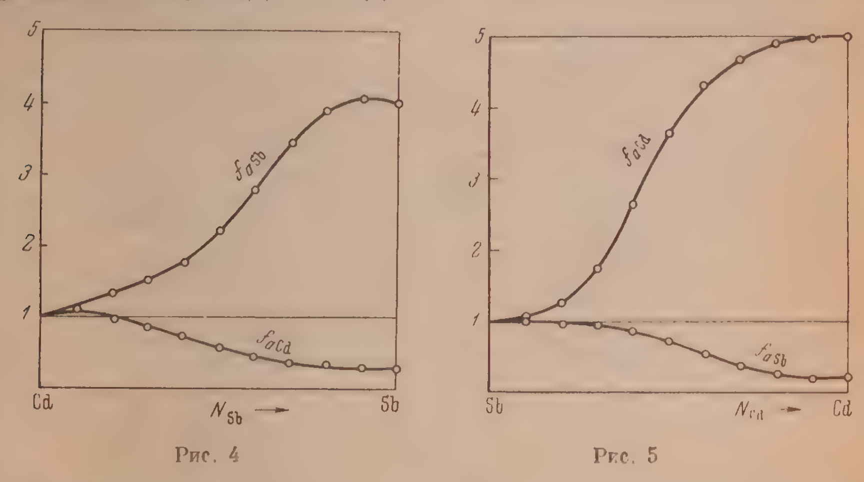


Рис. 4 Рис. 5

На рис. 4 в качестве стандартного состояния выбран бесконечно разведенный раствор сурьмы в кадмии при 480°*. На рис. 5 роль стандартного состояния выполняет бесконечно разведенный раствор кадмия в сурьме при 480°. Табл. 2 содержит отношения $\ln f'_{ai}/\ln f''_{aj}$, характеризующие отклонения от правила подобия. Из таблицы следует, что при малых концентрациях отношение $\ln f'_{Cd}/\ln f''_{Sb}$ становится отрицательным. Следовательно, при этих концентрациях в системе Cd(1) — Sb(2) правило подобия не выполняется не только количественно, но и качественно.

Таблица 2

Правило подобия в системе Cd (1) — Sb (2)

n	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\ln f'_{Cd} / \ln f''$ . . .	—2	1,0	2,1	2,1	1,9	1,3	0,93	0,79	0,84	0,86
$\ln f'_{Sb} / \ln f''_{Cd}$ . . .	1,19	1,32	0,72	0,57	0,61	0,70	0,80	0,86	0,87	0,86

Расчеты произведены на основе данных, взятых из работы Зельца и де-Витта [4].

Выше было применено понятие об обобщенном моменте, впервые введенное В. К. Семенченко. Остановимся на этом понятии несколько подробнее. Хорошо известно, что такие величины, как заряд или дипольный момент, недостаточны для того, чтобы охарактеризовать реакцию иона или молекулы на внешнее поле. Так, например, все предельные, неразветвленные одноатомные спирты имеют приблизительно один и тот же дипольный момент.

* На рис. 4 и 5 вместо $f_{a\,Cd}$ должно быть $f_{a\,Sb}$ и вместо $f_{a\,Sb}$ должно быть $f_{a\,Cd}$.

«В то же время все физические и химические свойства этих спиртов, связанные с их реакцией на молекулярное поле — растворимость, поверхностная активность, адсорбируемость и т. д., чрезвычайно резко разнятся через два или три члена гомологического ряда» [5]. Отсюда возникает необходимость введения такой величины, которая одновременно учитывала бы размеры молекулы или иона. «Это следует из весьма простых соображений. Если мы имеем два диполя или два иона, и эти ионы находятся в каком-нибудь растворителе, если даже их заряд будет совершенно одинаков, наименьшее расстояние, на которое они могут сблизиться, будет зависеть от размеров их электронных атмосфер, а следовательно, их наибольшая потенциальная энергия будет определяться не только их зарядами, но и их размерами. Совершенно ясно, что по мере увеличения геометрических размеров молекул хотя дипольный момент остается тем же самым, но, очевидно, способность реагировать на молекулярное поле уменьшается, поэтому их растворимость, адсорбируемость и т. п. качества убывают» [5].

Исходя из этих соображений, В. К. Семенченко ввел представление об обобщенном моменте. Для ионов обобщенный момент, согласно Семенченко, равен

$$m_i = \frac{z_i e}{r_i} \qquad (8)$$

для молекул с дипольным моментом μ_i. В. К. Семенченко принимает обобщенный момент равным следующей величине [6]:

$$m_i = \frac{\mu_i}{v_i}\,. \qquad (9)$$

Допустим, что энергия взаимодействия частиц i может быть выражена при помощи уравнения Ми и Грюнейзена или при помощи следующего уравнения:

$$\omega_{ii} = -\varepsilon_i^2 r_i^{-n} + pe^{-\frac{z_i}{\rho}}. \qquad (10)$$

Тогда обобщенный момент определяется следующим образом [1]:

$$m_i = \frac{\varepsilon_i}{(2r_i)^{n/2}}\,, \qquad (11)$$

где r_i — равновесное расстояние между центрами взаимодействующих частиц.

Это определение можно рассматривать как уточнение понятия, введенного В. К. Семенченко. Если частицы, составляющие раствор, представляют собой ионы, то $\varepsilon_i = z_i e$ и $n = 1$. Следовательно, в этом случае

$$m_i = \frac{z_i e}{\sqrt{2r_i}}\,. \qquad (12)$$

Если частицы представляют собой дипольные молекулы и мы ограничиваемся только учетом электростатического взаимодействия диполей, то можно принять, что ε_i пропорционально $(^2/_3\,kT)^{1/2}\mu_i^2$ и показатель степени $n = 6$. Следовательно, в этом случае

$$m_i = \frac{\mu_i^2}{(2r_i)^3}\left(\frac{2}{3kT}\right)^{1/2} = \frac{\mu_i^2}{v_i}\,\frac{\pi}{6}\left(\frac{2}{3kT}\right)^{1/2}. \qquad (13)$$

При постоянной температуре получаем

$$m_i = \frac{\mu_i^2}{v}\,\mathrm{const}. \qquad (14)$$

Размерность обобщенных моментов во всех случаях равна $M^{1/2}LT^{-1}$.

В более общем случае, когда взаимодействие между молекулами нельзя приближенно свести к взаимодействию диполей, ε_i представляет собой некоторую суммарную величину, слагающуюся из ориентационного, дисперсионного и поляризационного эффектов.

Для диэлектриков мы, следуя В. К. Семенченко [7], приняли, что обобщенный момент m_i является монотонной функцией диэлектрической постоянной. Покажем, что это предположение подтверждается статистической теорией полярных жидких диэлектриков.

Теория, развитая Кирквудом, приводит к следующему выражению для диэлектрической постоянной полярной жидкости [8]:

$$(D-1)=\frac{9D}{2D+1}\,\frac{4\pi n}{3}\left[\alpha+\frac{\mu_0^2\,(1+z\,\overline{\cos\gamma})}{3kT}\right], \tag{15}$$

где D — диэлектрическая постоянная; α — коэффициент поляризации; μ_0 — дипольный момент; z — координационное число квази-кристаллической структуры; n — число молекул в единице объема; $\overline{\cos\gamma}$ — среднее значение косинуса угла между направлением осей диполя данной молекулы и одной из соседних, входящей в число z. $\overline{\cos\gamma}$, согласно Кирквуду,— величина, постоянная для данной полярной жидкости.

Пользуясь тем, что $\alpha \approx r^3$, после несложных преобразований получаем

$$m_i=\frac{(3kT)^{1/2}}{2^{7/2}\,(1+z\,\overline{\cos\gamma})}\left(\frac{2}{9}\,D-1\right). \tag{16}$$

Таблица 3

Наименование вещества	D	$\mu\cdot 10^{18}$ дин$^{1/2}$см^2	$v_i\ N_{AL}$ см^3 $T=30°$ C	$\mu_i^2\cdot 10^{36}$	$\frac{\mu_i}{v_i}\ \frac{10^{18}}{N_{AL}}$	$\frac{\mu_i^2}{v_i}\ \frac{10^{36}}{N_{AL}}$
Бензол	2,24	0,08	90,0	0	0,001	0
Четыреххлористый углерод	2,25	0	96,4	0	0	0
Этиловый эфир	4,40	1,15	104,0	1,32	0,011	0,013
Хлороформ	5,14	1,1	79,8	1,21	0,014	0,015
Пиридин	12,4	2,23	81,5	5,0	0,027	0,062
н.Бутиловый спирт . . .	19,2	1,72	91,5	3,0	0,018	0,033
Ацетон	21,5	2,80	73,6	8,0	0,038	0,109
н.Пропиловый спирт . .	22,2	1,66	74,6	2,8	0,022	0,037
Этиловый спирт	25,8	1,70	58,3	2,9	0,029	0,050
Изопропиловый спирт . .	26,0	1,64	76,5	2,7	0,21	0,035
Пропионитрил	27,7	3,6	68,8	13	0,052	0,188
Метиловый спирт	31,2	1,68	40,5	2,85	0,041	0,070
Нитробензол	36,45	3,95	101,0	15,7	0,039	0,0156
Ацетонитрил	38,8	2,23	52,5	5,0	0,027	0,062
Фурфурол	41,7	3,57	83,6	12,8	0,043	0,155
Гидразин	58,5	1,84	31,7	3,4	0,057	0,106
Муравьиная кислота . . .	58,5	1,9	36,8	3,6	0,052	0,098
Вода	81	1,84	18,0	3,40	0,102	0,190
Перекись водорода	93,7	2,1	22,6	4,45	0,093	0,197
Синильная кислота . . .	95	2,8	38,7	7,9	0,072	0,205

Таким образом, из теории Кирквуда следует, что обобщенный момент действительно представляет собой монотонную функцию диэлектрической постоянной (правильнее было бы сказать, наоборот, диэлектрическая постоянная является монотонной функцией обобщенного момента).

В табл. 3 произведено сравнение диэлектрических постоянных с $\frac{\mu_i^2}{v_i}$ и $\frac{\mu_i}{v_i}$ для различных жидкостей. Данные, приведенные в таблице, показывают,

что монотонная связь между диэлектрической постоянной и $\frac{\mu_i^2}{v_i}$ довольно хорошо соблюдается для веществ, сходных по структуре молекул (например, для предельных спиртов и воды), и значительно хуже для веществ, молекулы которых резко отличаются друг от друга. Это вполне понятно, если учесть, что взаимодействие молекул нельзя свести к взаимодействию диполей. С другой стороны, известно, что дипольный момент в сложных молекулах является несовершенной характеристикой реакции молекулы на внешнее поле.

Рис. 6

На рис. 6 приведена кривая Семенченко для коричной кислоты, причем вместо диэлектрических постоянных отложены значения $\frac{\mu_i^2}{v_i}$. Из рисунка следует, что закономерность, связывающая растворимость с полярными свойствами растворителя (правило Семенченко [9]), сохраняется в том случае, если вместо диэлектрической постоянной воспользоваться значениями обобщенных моментов по уравнению (14).

Выводы

1. Установлено правило подобия, согласно которому в ряде случаев термодинамические свойства растворов компонента A в компоненте B должны повторять аналогичные свойства растворов компонента B в компоненте A.

2. Рассмотрено и уточнено представление об обобщенном моменте, введенное В. К. Семенченко. Показано, что в полярных жидкостях диэлектрическая постоянная является монотонной функцией обобщенного момента.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
26.III.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Шахпаронов, Журн. физ. химии, **25**, 1103, 1951.
2. В. А. Киреев, Журн. физ. химии, 16, 124, 1942.
3. Landolt-Börnstein, III Erg. Bd., 2166, 1936.
4. H. Seltz a. B. J. Witt, Journ. Amer. Chem. Soc., **60**, 1305, 1938.
5. В. К. Семенченко, «Две лекции по теории растворов», Изд-во унив. им. Н. Д. Зелинского, Москва, 1938.
6. В. К. Семенченко, Koll. Zeitschr., **60**, 177, 1932.
7. В. К. Семенченко, Вести. Моск. ун-та, 5, 49, 1947.
8. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, ГТТИ, 1949.
9. М. И. Шахпаронов, Журн. физ. химии, 25, 1374, 1951.
10. М. И. Шахпаронов, Журн. физ. химии, **25**, 231, 1951.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ АДСОРБЕНТА НА АДСОРБЦИЮ МЕТИЛОВОГО СПИРТА

В. А. Дзисько и В. Н. Краснопольская

В настоящее время при определении величины поверхности сорбентов по изотермам адсорбции в качестве адсорбируемого вещества часто используют метиловый спирт. Для вычисления поверхности из изотерм адсорбции по методу Брунауэра, Емметта и Теллера [1] необходимо знание элементарной площадки, занимаемой молекулой адсорбтива. А. В. Киселев с сотрудниками [2] принимали величину площадки метилового спирта на силикагеле равной 25Å².

При определении размера поверхности других веществ нами было замечено, что при использовании этого значения элементарной площадки метилового спирта получаемые величины значительно больше вычисленных по адсорбции азота. Это указывало на специфичность связи молекул метилового спирта с поверхностью. Поэтому оказалось необходимым исследовать влияние химической природы сорбента на адсорбцию метилового спирта. Для этого были сняты изотермы адсорбции паров азота и метилового спирта на различных образцах силикагеля, окиси алюминия, окиси магния и никеля.

Исследование проводилось в адсорбционной установке с кварцевыми пружинными весами. Исследуемые образцы предварительно тренировались при 300° в течение 24 час. при давлении 10^{-5} мм. Изотермы адсорбции метилового спирта снимали при 20°, а изотермы адсорбции азота при —183°.

При обработке результатов принимали, что адсорбция азота неспецифична и площадка, занимаемая молекулой азота в монослое, одинакова для всех адсорбентов и равна 17Å² [3]. Пользуясь этой величиной, по изотермам адсорбции азота были вычислены размеры поверхности всех исследованных образцов. Число молекул метилового спирта в монослое определяли по точке B изотерм адсорбции. Отношение этих двух величин позволило вычислить величину площадки, занимаемую молекулой метилового спирта в монослое на поверхности исследуемых веществ.

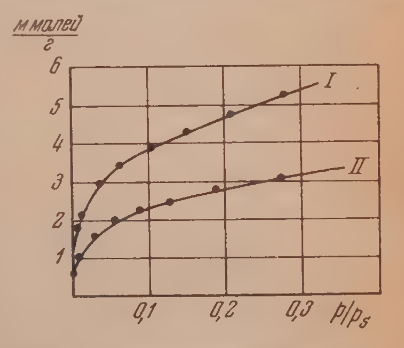


Рис. 1. Изотермы адсорбции: *I* — азота и *II* — метилового спирта на силикагеле

На рис. 1, 2 и 3 представлены изотермы адсорбции азота и метилового спирта. Для силикагеля эти изотермы имеют одинаковую форму и, повидимому, адсорбция азота и метилового спирта на силикагеле имеет сходный характер.

Характер изотерм адсорбции метилового спирта на окиси алюминия и окиси магния отличен от такового на силикагеле и свидетельствует о более прочной связи метилового спирта с поверхностью этих адсорбентов.

На рис. 4, на оси ординат нанесены величины адсорбции метилового спирта в миллимолях на квадратный метр поверхности, а на оси абсцисс — относительные давления. Сопоставление абсолютных изотерм показывает, что упаковка адсорбированных на поверхности молекул метилового спирта и, следовательно, размер эффективной площадки адсорбированной молекулы зависит от природы поверхности адсорбента. Наименее плотно

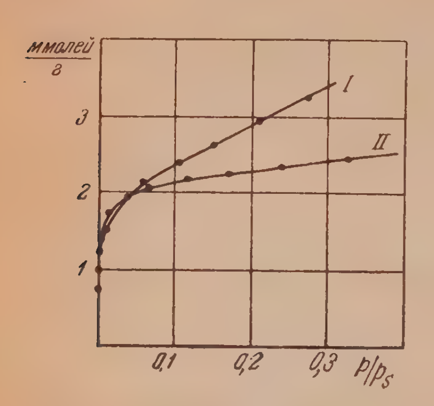


Рис. 2. Изотермы адсорбции: *I* — азота и *II* — метилового спирта на окиси алюминия

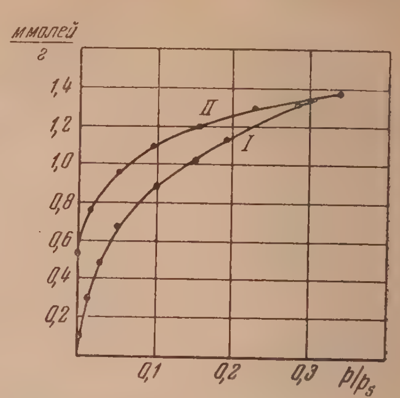


Рис. 3. Изотермы адсорбции: *I* — азота и *II* — метилового спирта на окиси магния

упакованы молекулы метилового спирта на поверхности силикагеля. На поверхности окиси алюминия и окиси магния упаковка значительно плотнее.

Результаты определения величины поверхности по азоту, количества миллимолей CH_3OH в монослое и величины элементарной площадки молекулы метилового спирта показаны в таблице (стр. 1843).

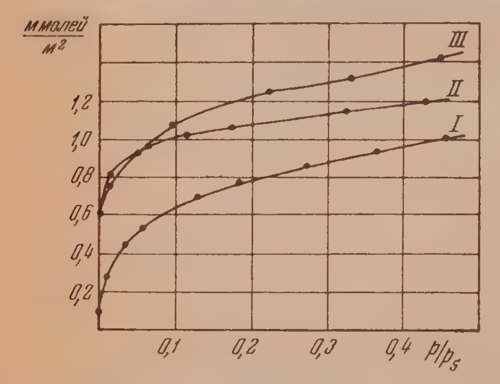


Рис. 4. Изотермы адсорбции метилового спирта на единицу поверхности: *I* — силикагеля, *II* — окиси алюминия и *III* — окиси магния

Как видно из таблицы, размер эффективной площадки, занимаемой молекулой метилового спирта на силикагеле, близок к таковому, найденному А. В. Киселевым [2]. Размер элементарной площадки на других адсорбентах значительно меньше и составляет 17 Å² для Al_2O_3, 16 Å² для MgO и 15 Å² для металлического никеля.

Это показывает, что площадка, занимаемая молекулой метилового спирта, зависит от химической природы адсорбента.

Из сказанного, однако, не следует, что метиловый спирт не пригоден в качестве сорбируемого вещества при определении поверхности. Наоборот, метиловый спирт имеет ряд достоинств, так как молекула его мала, а упругость пара при комнатной температуре довольно велика, что повышает точность измерений. Однако полученные результаты показывают, что использование метилового спирта для определения поверхности требует определенной осторожности: для получения надежных результатов следует предварительно определить элементарную площадку, занимаемую молекулой метилового спирта на исследуемом веществе.

Таблица

Образцы	Величина поверхности по азоту м²/г	Количество ммолей CH_3OH в монослое	Площадки молек. CH_3OH в Å²	Среднее значение пл. молекулы CH_3OH в Å²
SiO_2-1 *	364	2,40	25	26,5
SiO_2-2	530	3,20	28	
Al_2O_3-22	238	2,30	17	17
Al_2O_3-24	216	2,20	16	
Al_2O_3-600	260	2,30	19	
Al_2O_3-400	190	1,90	17	
MgO-3	40	0,40	17	16
MgO-13	104	1,10	16	
MgO-15	78	0,80	16	
Ni	27	0,30	15	15

* Поверхность образца SiO_2-1 по адсорбции аргона равна 355 м²/г.

Выводы

Исследовалось влияние химической природы адсорбента на адсорбцию метилового спирта. Установлено, что химическая природа адсорбента оказывает влияние на упаковку молекул метилового спирта в монослое. Наименьшая плотность упаковки имеет место в случае адсорбции на силикагеле. При адсорбции метилового спирта на Al_2O_3, MgO и никеле плотность упаковки больше. Соответственно этому эффективные площадки молекулы метилового спирта на различных адсорбентах различны. Поэтому при определении поверхности адсорбентов по адсорбции паров метилового спирта необходимо предварительно определять величину эффективной площадки молекулы метилового спирта для исследуемого вещества.

Выражаем благодарность проф. Г. К. Борескову за внимание и ценные советы.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
11.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Brunauer, P. H. Emmett a. E. Teller, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 306, 1938.
2. А. В. Киселев, Н. Н. Микос, М. А. Романчук, К. Д. Щербакова, Журн. физ. химии, 21, 1223, 1947.
3. S. Brunauer, P. H. Emmett, Journ. Amer. Chem. Soc., 59, 1553, 1937.

ВЯЗКОСТЬ БОРНОГО АНГИДРИДА КАК ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ ВИСКОЗИМЕТРОВ

В. Т. Славянский и Е. Н. Крестникова

В одной из резолюций Всесоюзного совещания по вязкости жидкостей [1] рекомендуется в качестве вещества для градуировки вискозиметров применять расплавленный борный ангидрид.

Применение борного ангидрида значительно упрощает процесс градуировки вискозиметров, предназначенных для измерения вязкости расплавленных стеклообразных веществ. Температурный коэффициент вязкости борного ангидрида является одним из наименьших среди многих стеклообразных расплавов. Следовательно, могут быть несколько снижены и требования к термостатированию печи при градуировке. Применение борного ангидрида при градуировке торзионных вискозиметров не требует определения его плотности, что бывает необходимо при градуировке по другим жидкостям, вязкость которых неизвестна, и ее приходится определять по Стоксу. Кроме того, при высоких температурах не изменяется состав борного ангидрида при испарении, что может иметь место при использовании для градуировки расплавленных стекол, вязкость которых известна.

Однако данные по вязкости борного ангидрида, полученные разными исследователями, не одинаковы; кроме того, борный ангидрид обладает сильной гигроскопичностью, что также затрудняет использование его в качестве градуировочного расплава.

Вязкость борного ангидрида в 1907 г. была измерена Арндтом [2] по методу определения скорости погружения платинового тела в расплав. В 1931 г. вязкость борного ангидрида была вновь определена М. П. Воларовичем и Д. М. Толстым [3], а в 1937 г. М. П. Воларовичем и Р. С. Фридманом [4]. М. П. Воларович с сотрудниками измеряли вязкость борного ангидрида по скорости вращения цилиндра в расплаве.

Данные, полученные этими авторами, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вязкость борного ангидрида по измерениям различных авторов

Данные М. П. Воларовича и Д. М. Толстого		Данные М. П. Воларовича и Р. С. Фридмана		Данные Арндта	
t °C	Вязкость в пуазах	t °C	Вязкость в пуазах	t °C	Вязкость в пуазах
1064	86	1100	82	1115	35
934	153	1000	126	1090	48
804	340	950	166	1030	64
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	244	[illegible]	[illegible]
		800	338	845	174
		750	438	797	277
		650	1345	750	436

Указанные расхождения побудили нас провести определение вязкости расплавленного борного ангидрида. Для этой цели был использован вискозиметр ГОИ [5] и методика измерения вязкости расплавленных стекол, разработанная в ГОИ. При проведении измерений вязкости учитывалась большая гигроскопичность борного ангидрида и трудность его обезвоживания. С целью снижения содержания влаги в борном ангидриде опыты **проводились следующим образом.**

Расплавленный борный ангидрид выдерживался некоторое время при температуре выше 1200° С; затем температура понижалась до 866° С, и проводились измерения вязкости. Далее расплав вновь нагревался выше 1200° С, выдерживался (для дополнительного удаления воды) в течение часа, далее температура снижалась до 866° С, и вновь измерялась вязкость. На рисунке приведен температурный режим и даны результаты измерений. Как видно из рисунка, после предварительного прогревания выше 1200° С из борного ангидрида удаляется такое количество влаги, что оставшаяся влага практически не оказывает влияния на величину вязкости расплава.

Затем было проведено четыре опыта определения вязкости расплавленного борного ангидрида. В двух опытах борный ангидрид был получен

Таблица 2

Экспериментальные данные вязкости B_2O_3

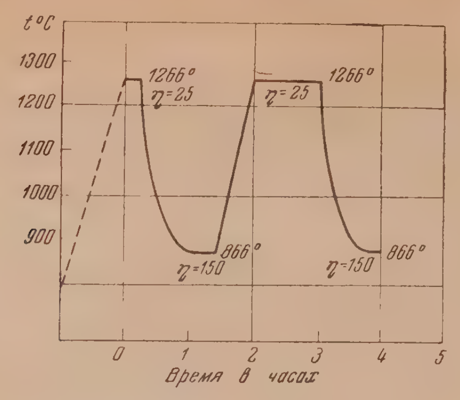
t°C	Отечественный B_2O_3 получен из $B(OH)_3$ (вязкость в пуазах)	Препарат от Кальбаума (вязкость в пуазах)	Погрешность определения вязкости в процентах	t°C	Отечественный B_2O_3 получен из $B(OH)_3$ (вязкость в пуазах)	Препарат от Кальбаума (вязкость в пуазах)	Погрешность определения вязкости в процентах
1299	22,8	—	2,6	824	202	—	4,3
1265	24,7	—	2,6	790	231	—	3,7
1230	—	26,1	2,7	749	—	363	4,9
1207	31,6	—	6,6	744	363	—	4,9
1136	—	37,0	4,3	682	—	564	5,5
1100	—	47,6	4,6	671	738	—	5,2
1010	72,2	—	6,3	626	—	1470	5,5
990	—	76,0	6,0	596	—	1770	5,2
912	—	122	4,6	586	2280	—	4,9
866	147	—	4,4	515	—	8860	~6

Таблица 3

Усредненные значения вязкости борного ангидрида

t°C	Вязкость в пуазах	t°C	Вязкость в пуазах	t°C	Вязкость в пуазах
1280	22	1000	75	720	400
1260	23	980	82	700	520
1240	24	960	90	680	660
1220	25	940	100	660	820
1200	28	920	111	640	1060
1180	31	900	123	620	1340
1160	34	880	138	600	1700
1140	37	860	155	580	2100
1120	41	840	173	560	2700
1100	45	820	196	540	3400
1080	49	800	228	520	6000
1060	55	780	251	500	10500
1040	61	760	293		
1020	68	740	340		

из отечественного препарата $B(OH)_3$, а в двух других опытах был использован борный ангидрид от Кальбаума. Данные этих опытов приведены в табл. 2. Сводка усредненных значения приводится в табл. 3. Этими дан-



Влияние времени выдерживания B_2O_3 при 1266° на его вязкость при 866°

ными можно пользоваться при градуировке вискозиметров при условии предварительного прогрева B_2O_3 до 1200—1300°.

Поступила
26.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов, ч. II, стр. 253, Изд-во АН СССР, 1944.
2. K. Arndt, Zs. Elektroch., 13 578, 1907.
3. М. П. Воларович, Д. М. Толстой, Journ. Soc. Glass Techn., 18, 209, 1934.
4. М. П. Воларович, Р. С. Фридман, Журн. физ. химии, 2, 177, 1937.
5. П. Э. Франк, Л. Ю. Куртц, Журн. оптико-механ. пром-сти, № 9, 1935.

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЙ ЭФФЕКТ ОБЛЕГЧЕНИЯ ДЕФОРМАЦИЙ РАСТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Е. К. Венстрем и П. А. Ребиндер

В предыдущих работах [1, 2] был установлен адсорбционный эффект облегчения деформаций твердых тел в водных растворах электролитов при наложении потенциала, а также при введении в эти растворы поверхностно-активных веществ. Это было показано нами при исследовании твердости хрупких тел с электронной проводимостью (пирит, графит) и металлов (таллий, свинец, цинк, теллур), а также (В. И. Лихтманом) для деформации растяжения с постоянной скоростью монокристаллов олова на приборе Поляни (см. [1], рис. 6).

При этом зависимость величины облегчения деформаций от скачка потенциала на границе твердое тело — раствор и от концентрации поверхностно-активных веществ в растворе оказалась вполне соответствующей ходу электрокапиллярных кривых с характерным максимумом для незаряженной поверхности и наиболее сильно выраженным действием в этом максимуме адсорбирующихся веществ.

В данной работе было продолжено исследование электрокапиллярного эффекта на деформациях ползучести металлических монокристаллов, на которых ранее был подробно исследован эффект облегчения деформаций в поверхностно-активных средах [3,4]. Такое исследование представляло особый интерес в связи с появившимися в литературе работами, посвященными выяснению вопроса о роли окисных пленок в адсорбционном эффекте облегчения деформаций.

Так, Кимслей [7] вообще не мог воспроизвести этот эффект, допустив ряд ошибок в постановке опыта (см. [8]). Далее Андраде с сотрудниками [9, 10] подтвердили наличие резко выраженного эффекта увеличения скорости течения монокристаллов кадмия при помещении их из воздуха в раствор олеиновой кислоты в неполярном вазелиновом масле. Однако, основываясь на результатах своих прежних опытов по влиянию на течение кадмия электролитов и, в частности, Cd-ионов [11] и проведя эти опыты в различных условиях — при наличии и отсутствии на поверхности монокристаллов окисных пленок,— авторы связали эффект облегчения деформации не с адсорбционным взаимодействием поверхностно-активных веществ с металлами, а с их разрушающим воздействием на эти пленки.

Наши измерения в условиях получения электрокапиллярных кривых, очевидно, могли привести к выяснению этого вопроса.

Методика измерений

Исследование влияния скачка потенциала и адсорбирующихся веществ на ползучесть монокристаллов проводилось путем снятия полных диаграмм деформация растяжения — время $\varepsilon = f(\tau)$ при постоянной нагрузке. Величина деформаций отвечала начальной пластической области течения металла при напряжениях ниже предела текучести и составляла около 0,75—1% от первоначальной длины образца, равной 1 см.

Объектами исследования являлись монокристаллы олова и свинца высокой чистоты, первые получались из поликристаллической проволоки по методу П. Л. Ка-

пицы [5], вторые по методу, разработанному в нашей лаборатории [6]. Растяжение монокристаллов проводилось постоянным грузом при напряжении, меньшем предела текучести: для олова 120—160 $Гмм^{-2}$ (диаметр образцов 0,75 мм) и для свинца — 450 $Гмм^{-2}$ (диаметр образцов 0,5 мм). Для монокристаллов олова угол ориентации составлял 40—50° [4].

Усилие от груза передавалось через блок на образец, зажатый в специальных стеклянных зажимах, представляющих собой полые стеклянные шарики с узкой прорезью. На образцах мгновенным соприкосновением их с нагретой током до красного каления нихромовой проволокой образовывались шарообразные утолщения с диаметром, бо́льшим чем ширина прорези, вследствие чего образец, вставленный в такой зажим, при растяжении задерживался своей расширенной частью и самопроизвольно центрировался*. Такой способ зажимания образцов обеспечивал строго вертикальное растяжение их и исключал влияние на деформацию краевых условий, что является исключительно важным для получения воспроизводимых результатов измерений с такими мягкими и пластичными металлами, как олово и свинец.

Для измерений в жидкостях (растворах) образец окружался стеклянной оболочкой, составлявшей вместе с шарообразным зажимом стакан, в который помещалась жидкость. За первоначальный размер образца при этом принималась длина его цилиндрической части между утолщениями, определявшаяся отсчетным микроскопом.

Величина деформаций измерялась при помощи горизонтального микроскопа с окулярным микрометром, цена деления которого при увеличении × 70 составляла 16 μ. Это позволяло производить измерения удлинения с точностью до 3 μ. Для создания одинакового состояния внешней поверхности металла образцы перед опытом подвергались предварительному травлению: олово — в 0,5 *N* HCl, свинец — в смеси из 3 частей концентрированной уксусной кислоты и 1 части перекиси водорода и далее в разбавленной HNO_3 с последующим отмыванием бидистиллатом и сушкой при повышенной температуре.

Поляризация поверхности монокристаллов производилась при помощи обычной потенциометрической схемы, подробно описанной ранее [1], и потому здесь ее описание не приводится. Электролитом служил 0,1 *N* раствор Na_2SO_4 (в случае олова с добавкой 0,01 *N* H_2SO_4). Имевшиеся на поверхности металла свежие тонкие окисные пленки восстанавливались сильной кратковременной катодной поляризацией (φ = 3—5 V) в ненапряженном состоянии образца, после чего производилось его растяжение.

Кислая среда (pH = 2,8) исключала возможность повторного образования на олове окисных пленок и устраняла воздействие на металл щелочи, образующейся при поляризации — после снятия окисной пленки среда практически не изменялась (pH = 2,85). Специальные опыты показали, что в электролите величина деформаций не изменяется по сравнению с растяжением монокристаллов в воде.

Величина эффекта воздействия активной среды оценивалась относительным увеличением деформации монокристаллов в этой среде (ε_a) по сравнению с деформацией (ε_0) в инактивной среде (электролите) при некоторой определенной продолжительности растяжения (в наших опытах при τ = = 5 час.), т. е. величиной

$$\Delta\varepsilon\% = \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} \cdot 100 = f(\tau).$$

Результаты измерений

Как уже указывалось выше, твердость металлов под влиянием скачка потенциала на границе металл — раствор изменяется аналогично поверхностному натяжению на поверхности ртуть — раствор, т. е. в соответствии с ходом электрокапиллярных кривых. Рис. 1, на котором представлена зависимость величины относительного удлинения (ε%) монокристаллов свинца в процессе ползучести от значения скачка потенциала (φ) в инактивной (водный раствор электролита 0,1 *N* Na_2SO_4 кривая 1) и активной средах (тот же раствор электролита, содержащий анионактивный смачиватель — гексадецилбензолсульфонат натрия $C_{16}H_{33}C_6H_4SO_3Na$ — «сульфанол» в концентрации 0,070 моль/л, кривая *2*), полностью подтверждает эту общую закономерность влияния плотности заряда поверхности металлов на процессы их деформирования.

* Этот способ закрепления образцов был разработан в нашей лаборатории Б. М. Масленниковым [6].

Указанные кривые относятся к величинам ε, соответствующим растяжению монокристаллов в течение 5 час., однако такие же кривые могут быть получены и для любой другой продолжительности опыта.

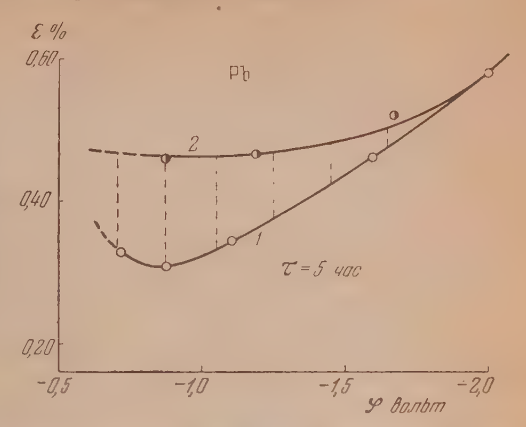


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые облегчения деформаций ползучести монокристаллов свинца. Изменение относительного удлинения в зависимости от поляризации ε% = f (φ) в водных растворах: *1* — 0,1 *N* Na_2SO_4; *2* — 0,1 *N* Na_2SO_4 + 0,070 моль/л $C_{16}H_{33}C_6H_4SO_3Na$

На рис. 2 приведены аналогичные кривые для монокристаллов олова в растворе того же электролита (0,1 *N* Na_2SO_4 + 0,01 *N* H_2SO_4) и с добавкой н.-пропилового спирта в концентрации 3,30 моль/л.

В отличие от полученных нами ранее электрокапиллярных кривых понижения твердости металлов с максимумом, здесь эффект облегчения деформаций выражается повышением скорости течения металла, и потому кривые характеризуются наличием минимума. Как видно

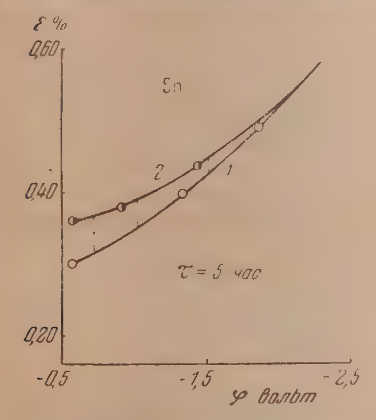


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые облегчения деформаций ползучести монокристаллов олова. Изменение относительного удлинения в зависимости от поляризации ε% = f(φ) в водных растворах. *1* — 0,1*N* Na_2SO_4+0,01*N* H_2SO_4; *2* — то же +3,30 моль/л н.-C_3H_7OH

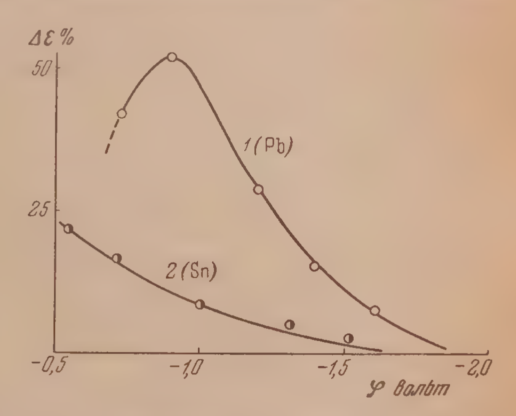


Рис. 3. Зависимость адсорбционного эффекта облегчения деформаций от скачка потенциала $(\varepsilon_a - \varepsilon_0) \cdot 100/\varepsilon_0 = \Delta\varepsilon\% = f(\varphi)$. *1* — монокристаллы свинца в растворах 0,1*N* Na_2SO_4 + 0,070 моль/л $C_{16}H_{33}C_6H_4SO_3Na$; *2* — монокристаллы олова в растворах 0,1*N* Na_2SO_4 + 0,01*N* H_2SO_4 + 3,30 моль/л н.-C_3H_7OH

из рис. 1 и 2, положению минимумов кривых ε(φ), соответствующих незаряженной поверхности металлов, отвечают значения φ: для олова φ = — 0,52 V и для свинца φ = — 0,88 V (по отношению к нормальному каломельному электроду). Это последнее значение хорошо совпадает с тем значением потенциала, которое было нами получено ранее [2] для максимума твердости свинца (φ = — 0,84 V).

Как и следовало ожидать, для исследованных металлов удается получить лишь катодные ветви кривых, так как в анодной области происходит

образование поверхностных окислов, хотя для свинца кривая может быть несколько продолжена влево от минимума на $\sim$0,2 V. Эффект влияния поверхностно-активных веществ, выражающийся также в облегчении течения металла, опять-таки, как и ожидалось, оказался наиболее резко выраженным в минимуме кривых в области, близкой к нулевым точкам металлов.

По мере увеличения поляризации, независимо от знака заряда, вправо и влево от минимума эффект постепенно снижается и доходит практически до нуля при достаточно больших потенциалах. Этой характерной зависимости влияния на адсорбцию поверхностно-активных веществ электрического поля ионов, вытесняющего органические молекулы из поверхности раздела металл — раствор [13], отвечают кривые *2* на рис. 1 и 2, дающие в области минимума усечение с почти прямолинейным участком и далее сливающиеся с основными кривыми (при $\varphi \approx -1{,}8$ V у олова и φ —2,0 V у свинца). На рис. 3 представлена соответствующая зависимость величины адсорбционного эффекта от поляризации $\Delta\varepsilon = f(\varphi)$ для обоих металлов.

Сравнивая величины деформаций монокристаллов при указанной продолжительности опыта — 5 час., без поляризации, при собственном потенциале металла и при скачке потенциала, равном, например, $\varphi = -2{,}0$V, получаем, что величина эффекта $\Delta\varepsilon$ от поляризации составляет для свинца и олова 88 и 80%, соответственно.

Следует указать, что при исследовании этих явлений влияния внешней среды на деформации металлов возникают трудности получения в измерениях вполне воспроизводимых результатов. Особенно эта невоспроизводимость наблюдается на монокристаллах, где она связана с особенностями их строения, с состоянием поверхности металла, со скоростью деформаций и другими факторами [8].

С этими трудностями мы столкнулись и в данной работе, показавшей, что основным условием воспроизводимости является строгое регулирование условий процесса получения монокристаллов, позволяющих получить истинные монокристаллы без поликристаллических включений. При несоблюдении этих условий, на не вполне совершенных монокристаллах эффект влияния поляризации сказывался более слабо, а иногда, хотя и в редких случаях, совсем не воспроизводился. Такие кристаллы заметно отличались от других своими механическими свойствами — повышенной жесткостью и малой деформируемостью.

Поэтому для того чтобы воспроизвести строго количественно и достоверно эффект облегчения деформаций под влиянием поляризации и адсорбирующихся веществ, мы провели опыт по деформированию одного и того же монокристалла в течение 130 час., растягивая его в последовательно изменяющихся условиях.

На рис. 4 представлена соответствующая диаграмма растяжения олова, из которой видно, как изменялась величина деформации монокристалла при изменении скачка потенциала на границе металл — раствор и при введении в раствор электролита поверхностно-активного вещества — сульфанола в концентрации 0,070 моль/л.

Кривая $\varepsilon = f(\varphi)$ для наглядности, вследствие длительности опыта, расчленена на три кривые, из которых вторая является непосредственным продолжением первой, а третья — продолжением второй.

На участке *OA* кривой *1* в течение 3 час. монокристалл растягивался при собственном потенциале $\varphi = -0{,}52$ V. В точке *A* на образец накладывалась поляризация — скачок потенциала сразу повышался до $\varphi = -1{,}82$ V. В соответствии с зависимостью величины деформации от значения φ на кривой *1* рис. 2 скорость течения металла резко возросла (пунктирный участок *AA'* показывает ход кривой в том случае, если бы потенциал не был изменен). При этом значении потенциала образец растягивался еще 29 час. до точки *B* (последняя точка *a* кривой *1* перенесена на кривую *2*).

В точке B поляризация снималась, и в раствор электролита вводилось поверхностно-активное вещество, действующее в этих условиях, как указывалось выше, наиболее резко.

Скорость течения резко возрастала, и через 60 мин. вместо точки B мы получаем точку C. В этот момент скачок потенциала вновь повышался до $\varphi = -1{,}85$ V. Так как при этом значении поляризации действие адсорбирующихся добавок практически снижается до нуля (рис. 3), то, начиная с точки C, скорость деформации снижалась, кривая резко уплощалась,

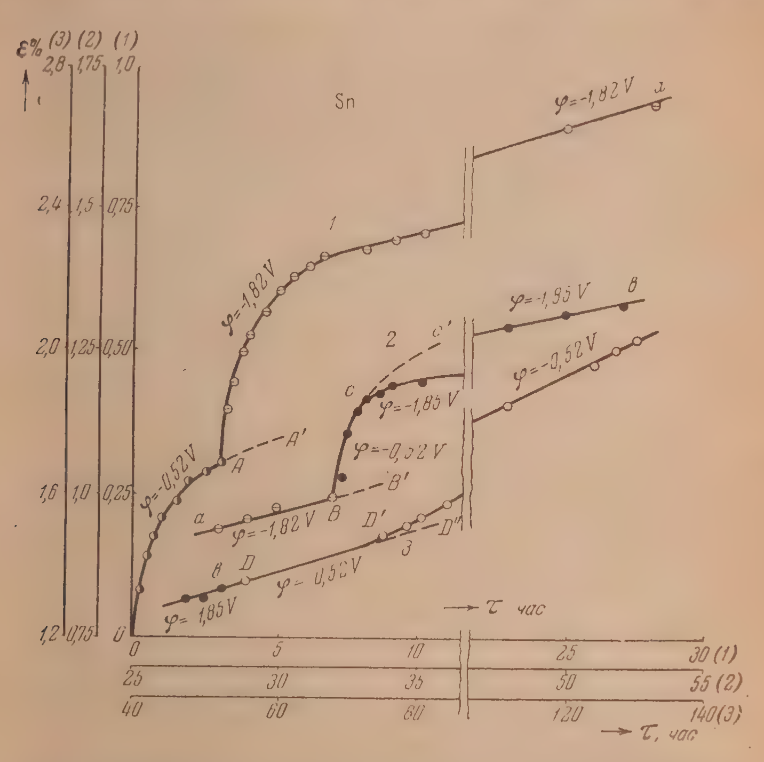


Рис. 4. Диаграмма растяжения в процессе ползучести деформация — время $\varepsilon\% = f(\tau)$ монокристалла олова в водных растворах электролита и поверхностно-активного вещества при последовательном изменении скачка потенциала

отрезок ее CC' не реализовался, и через 23 часа растяжения в этих условиях (т. е. через 56 час. после начала опыта) относительное удлинение образца достигало значения, отмеченного точкой D на кривой 3 (последняя точка b кривой 2 перенесена на кривую 3). В этот момент вновь поляризация снималась, и последние 74 часа (при общей продолжительности опыта 130 час.) образец деформировался при собственном потенциале $\varphi = -0{,}52$ V. В этом случае, однако, в отличие от того, что имело место в точке B, увеличение скорости деформации проявилось в относительно слабой степени. Только через 16 час. (т. е. через 72 часа после начала опыта) в точке D могло было быть отмечено постепенное увеличение скорости деформации, и далее развивающееся значительно более медленно, чем в начале опыта.

Обсуждение результатов измерений

Общий характер влияния на деформации металлических монокристаллов поляризации и поверхностно-активных веществ позволяет рассматривать это влияние с единой точки зрения и истолковать механизм электро-

капиллярного эффекта облегчения течения металла на основе представлений о зародышевых микрощелях [3, 4].

Этот эффект в соответствии с представлениями о влиянии адсорбционных слоев объясняется образованием двойного слоя ионов в устьях микрощелей.

Адсорбционный характер наблюдаемых явлений наглядно иллюстрируется данными рис. 1—3 с характерными закономерностями электрокапиллярных кривых и особенно данными рис. 4.

Если в чистом электролите усиление поляризации (в точке *A* кривой *1*) вызывает резкое облегчение деформации металла, то в растворе того же электролита с поверхностно-активным веществом возрастание скачка потенциала (в точке *C* кривой *2*) приводит к обратному результату — уменьшению деформации в полном соответствии с указанными закономерностями. При значительном развитии деформации возникающее упрочнение затрудняет развитие микрощелей в области плоскостей скольжения монокристалла, и влияние адсорбционных слоев должно резко снизиться, что мы и видим из хода кривой *3* рис. 4 — это влияние практически не обнаруживается в течение более чем 10 час., а далее проявляется в гораздо более слабой степени, чем в первые часы деформации.

Когда эта работа была уже закончена нами, появилась работа Мазинга [14], в которой в развитие наших прежних исследований было исследовано и подтверждено влияние поляризации (в растворах электролитов без поверхностно-активных веществ) на деформации и других, не исследованных нами металлов — поликристаллических проволок цинка, свинца, серебра, золота и платины.

Выводы, которые непосредственно вытекают из данной работы, находятся в прямом противоречии с заключением Андраде и других авторов [9—12] об основной роли в адсорбционном эффекте облегчения деформаций металлов поверхностных (окисных) пленок, которые под действием поверхностно-активных веществ в той или иной мере разрушаются, способствуя тем самым течению металла.

Этому противоречат следующие факты, описанные выше:

1) Деформирование монокристаллов проводилось в условиях длительной катодной поляризации свежетравленных непосредственно перед опытом образцов, что исключает возможность сохранения на поверхности металла окисных пленок. Только в таких условиях могут быть воспроизведены типичные электрокапиллярные кривые.

2) Влияние поляризации, так же как влияние и поверхностно-активных веществ, проявляется в изменении скорости деформации монокристаллов сразу же непосредственно после изменения величины скачка потенциала или концентрации адсорбирующейся добавки. Более того, если бы на поверхности металла имелась окисная пленка, то с развитием деформации и возникновением в такой пленке разрывов электрокапиллярный эффект должен был бы проявиться более быстро, чем в начале опыта.

Наши опыты, наоборот, показывают, что на сильно деформированном металле эффект обнаруживается более медленно и что при этом объяснение этого факта связано с влиянием других факторов.

Дополнительное, но очень веское доказательство справедливости этой точки зрения дают результаты Мазинга [14] для золота и платины, показывающие, что электрокапиллярный эффект обнаруживается не только при катодной, но и при анодной поляризации.

Поэтому полученные нами результаты позволяют заключить, что электрокапиллярный эффект облегчения деформаций металлов локализуется на поверхности самого металла, не будучи связан с наличием на его поверхности каких-либо минеральных пленок.

Выводы

1. Исследован электрокапиллярный эффект облегчения деформаций ползучести монокристаллов олова и свинца в растворах электролитов и поверхностно-активных веществ.

2. Установлено, что ползучесть монокристаллов под влиянием скачка потенциала изменяется так же, как и твердость металлов, причем эта зависимость характеризуется кривыми, аналогичными электрокапиллярным кривым на ртути.

3. Показано, что положение минимумов электрокапиллярных кривых облегчения деформаций, соответствующих незаряженной поверхности свинца и олова, отвечает скачку потенциала $\varphi = -0{,}52$ V и $\varphi = -0{,}88$ V соответственно, в полном согласии с ранее найденными значениями при исследовании твердости тех же металлов.

4. Исследованием электрокапиллярного эффекта при растяжении одного и того же монокристалла олова в растворах электролита и поверхностно-активного вещества в условиях длительной многочасовой катодной поляризации установлено, что этот эффект связан с влиянием адсорбирующихся веществ и скачка потенциала непосредственно на поверхность самого металла в отсутствии на ней окисных пленок.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
12.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем, Журн. физ. химии, 19, 1, 1945; Acta phys. chim. URSS, 19, 36, 1944.
2. Е. К. Венстрем и П. А. Ребиндер, ДАН, 68, 329, 1949.
3. П. А. Ребиндер, Труды Сессии АН СССР, VII, 1946; Юбил. сборн. АН СССР к XXX-летию Окт. рев., 1, 1947.
4. В. И. Лихтман, Усп. физ. наук, 34, 371, 1949; П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман и Б. М. Масленников, ДАН, 32, 127, 1941.
5. П. Л. Капица, Proc. Roy. Soc., 119, 358, 1928.
6. Б. М. Масленников и В. И. Лихтман, Сб. Трудов Ин-та физ.-хим., вып. 1, 145, 1950.
7. D. S. Kemsley, Nature, 163, 404, 1949.
8. П. А. Ребиндер и В. И. Лихтман, ДАН, 69, 219, 1949.
9. E. N. da C. Andrade a. R. F. Randall, Nature, 164, 1127, 1949.
10. E. N. da C. Andrade, R. F. Randall a. M. J. Makin, Proc. Phys. Soc., B, 63, 990, 1950.
11. E. N. da C. Andrade, Nature, 164, 536, 1949; E. N. Andrade a. R. F. Randall, Nature, 163, 890, 1948.
12. D. J. Phillips a. N. Thompson, Proc. Phys. Soc. B, 63, 839, 1950.
13. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные кривые и электродные потенциалы, Одесса, 1919.
14. A. Pfützenreuter u. G. Masing, Zs. f. Metallkunde, 42, 361, 1951.
15. Т. А. Амфитеатрова и Б. Я. Ямпольский, ДАН, 84, 305, 1952.

ДИСКУССИЯ

АДСОРБЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ Н. И. КОБОЗЕВА

А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа и В. С. Багоцкий

Термодинамические свойства адсорбированного водорода

В нашем сообщении [1] мы показали, что последовательное развитие теории перенапряжения Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова [2] приводит к ряду выводов, находящихся в полном противоречии с опытом. Согласно последнему сообщению Н. И. Кобозева [3], наша критика является необоснованной, так как, следуя Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову [2], мы приписывали химическому потенциалу Н-атомов, адсорбированных на электроде, значение $\mathrm{const} + RT\ln c_{\mathrm{H}}$ при поверхностной концентрации c_{H}, в то время как в более поздних работах Н. И. Кобозева и В. В. Монблановой [4] и Н. И. Кобозева и Ю. М. Гольдфельда [5] для этой величины было предложено выражение $\mathrm{const} + nRT\ln c_{\mathrm{H}}$, где $n \approx 2$.

Поступая таким образом, мы основывались на указании Н. И. Кобозева в последнем из сообщений, известных нам в то время: «... φ_{MeH} (т. е. энергия связи атома Н с металлом)* в общем случае является функцией c_{H}; здесь, т. е. при вычислении скорости испарения, мы не будем вводить это уточнение» ([6], стр. 1114). Зависимость энергии связи адсорбированной частицы от заполнения по Н. И. Кобозеву является следствием существования отталкивательных сил между адсорбированными частицами, что вновь им подчеркивается в сообщении [3], стр. 115. Введение коэффициента n Н. И. Кобозевым связывается с учетом действия этих же отталкивательных сил; мы не могли предположить, что Н. И. Кобозев будет учитывать отталкивательное взаимодействие при вычислении потенциала электрода, пренебрегая им при вычислении скорости испарения**. Однако так как Н. И. Кобозев в своем последнем сообщении пошел именно по этому пути, нам придется рассмотреть в настоящем ответе законность сделанных им допущений и выводы, к которым они приводят.

Мы начнем с допущения Н. И. Кобозева [3], согласно которому зависимость химического потенциала адсорбированных атомов водорода μ от их поверхностной концентрации c_{H} определяется уравнением:

$$\mu = \mu_0 + RT\ln c_{\mathrm{H}}^{n}, \tag{1}$$

где $n \approx 2$, иначе говоря, активность их пропорциональна квадрату концентрации

$$f = Kc_{\mathrm{H}}^{2}. \tag{2}$$

В качестве теоретического обоснования уравнений (1) и (2) в [3] приводится ссылка на работы Н. И. Кобозева и Ю. М. Гольдфельда [5]. Последние показали, что активность (или пропорциональная ей летучесть) адсорбированного газа, подчиняющегося уравнению состояния

$$\left(P - \frac{\alpha}{s^2}\right)(s - \Omega) = RT, \tag{3}$$

в котором учитываются отталкивательные силы (P — двухмерное давление, s — площадь на моль, α и Ω — постоянные), при небольших заполнениях выражается соотношением (см. [3], стр. 114—115):

$$f = c_{\mathrm{H}}\, e^{\alpha c_{\mathrm{H}}}, \tag{4}$$

---

* Пояснение в скобках наше.

** То обстоятельство, что наши расчеты предполагают применимость уравнения состояния идеальных газов (точнее, его двумерного аналога) к адсорбированному на ртути водороду, и причины, по которым это допущение вводится, совершенно точно оговорены в сообщении [1] (примечание на стр. 1118).

где α — некоторый «коэффициент отталкивания» в адсорбированном слое *. При достаточно малых c_H, $e^{\alpha c_H} \sim 1$ и $f \sim c_H$, как это и нужно было ожидать. Для того чтобы перейти от уравнения (4) к (2), Н. И. Кобозев и Ю. М. Гольдфельд обозначают коэффициент активности $e^{\alpha c_H}$ через γ, а затем приравнивают γ величине Kc_H**. Такой переход является совершенно недопустимым. В отличие от полученного из (3) и (4) значения γ, новое значение при достаточно малом c_H обращается не в единицу, а в нуль, что лишено физического смысла.

В действительности, однако, не только нельзя перейти от уравнения (4) к уравнению (2), но выводы из работы Н. И. Кобозева и Ю. М. Гольдфельда вообще не могут быть применены к водородным атомам на ртутном катоде. Действительно, как уже неоднократно подчеркивалось [8, 9], электрокапиллярные измерения и измерения спада потенциала после выключения тока показывают, что концентрация адсорбированного водорода на ртутном электроде и при значительных перенапряжениях ничтожно мала. Из последних измерений, например, следует, что даже при перенапряжении $\eta = 1{,}2$ заполнение поверхности θ, т. е. отношение c_H к предельно возможному значению, меньше 10^{-3}, так как появление атомов водорода в более высокой концентрации привело бы к заметному возрастанию вычисленной из кривой спада перенапряжения емкости электрода [8] (стр. 31); при малом же заполнении к адсорбированным атомам должно быть применимо уравнение состояния двумерных идеальных газов и, следовательно, $n=1$. Вывод этот может быть сделан еще более убедительным при помощи следующего рассуждения. Согласно Н. И. Кобозеву, для ртутного электрода c_H пропорционально плотности тока i. В действительности c_H при понижении i уменьшается, вероятно, несколько скорее, чем i, но даже если исходить из предположения Н. И. Кобозева, поскольку при $\eta=1{,}2$ и $\theta<10^{-3}$, $i=10^{-2}$ А/см², то при $i=10^{-7}$ А/см², $\theta<10^{-8}$, и, следовательно, $c_H<10^{-16}$г-ат./см²$=6\cdot10^{7}$ат/см². При таких заполнениях никакие силы взаимодействия между адсорбированными атомами, очевидно, не могут проявляться, так как средние расстояния между последними достигают уже микрона. Отсюда следует, что в этих условиях к адсорбированным атомам, наверное, применимо уравнение состояния идеальных газов, и показатель n в уравнении (1) равен единице***. С другой стороны, как хорошо известно, закономерности водородного перенапряжения на ртутном электроде (в частности, зависимость плотности тока от перенапряжения) при $i = 10^{-7}$А/см² те же, что и при высоких плотностях тока, например при $i = 1$А/см², и, следовательно, вывод наш о свойствах адсорбированного водорода сохраняет силу при всех плотностях тока. Заметим, что приведенный вывод полностью основан на опытных данных и не зависит от принятия той или другой теории перенапряжения, в то время как «экспериментальное» определение величины n в уравнении (1), о котором говорит Н. И. Кобозев ([3], стр. 115), в действительности сводится к выбору величины n, которая позволяет подогнать теорию Н. И. Кобозева к опытному значению постоянной b в формуле Тафеля****.

Таким образом, нами показано, что допущение Н. И. Кобозева об особых термодинамических свойствах водорода, адсорбированного на ртутном катоде (и на других

---

* Аналогичное соотношение было предложено значительно раньше одним из нас для описания поведения молекул, адсорбированных на границе раствор — воздух [7] [со знаком минус в показателе, так как в этом случае между адсорбированными молекулами действуют силы притяжения, а не отталкивания, стр. 64, уравнение (12a)].

** Мы излагаем этот вывод Н. И. Кобозева и Ю. М. Гольдфельда так, как он процитирован у Н. И. Кобозева [3]; в тексте статьи Н. И. Кобозева и Ю. М. Гольдфельда имеются некоторые, хотя и несущественные, отличия от этой цитаты. Во второй статье тех же авторов [5] (стр. 264) делается попытка оправдать переход от уравнения (4) к уравнению (2) несколько иным путем; попытка эта, однако, математически столь же мало обоснована.

*** Заметим, что в первой из числа цитированных работ Н. И. Кобозева и Ю. М. Гольдфельда [5] (стр. 268) безоговорочно подчеркивается, что отклонения в термодинамических свойствах, вызванные отталкивательным взаимодействием, должны исчезнуть при малых заполнениях поверхности. К сожалению, Н. И. Кобозев не сообщил соображения, заставившие его в настоящее время отказаться от этого, казалось бы, обязательного вывода.

**** Приписывая слою водорода, адсорбированного на ртути, отклонения от уравнения состояния двумерных идеальных газов, не исчезающие ни при каких разбавлениях ($f = Kc_H^2$), Н. И. Кобозев в то же время считает возможным применять двумерный аналог законов идеальных газов, т. е. полагать $n = 1$, в случае водорода, адсорбированного на платине при высоком заполнении поверхности (по Н. И. Кобозеву, примерно наполовину). Это тем более вызывает изумление, что Н. И. Кобозев на той же странице ([3], стр. 119) указывает, что «адсорбционный слой Н-атомов на платине... приближается к двумерному твердому или жидкому телу». Если слой со свойствами двумерного твердого тела или жидкости заполняет поверхность не полностью, то химический потенциал его не зависит от степени заполнения, т. е. $n = 0$, а не $n = 1$.

катодах с высоким перенапряжением), выражаемых уравнением (1), лишено всякого основания. Все расчеты, изложенные в нашем предыдущем сообщении, были проведены, следовательно, правильно, т. е. являются прямым следствием из основного предположения Н. И. Кобозева, согласно которому электрический потенциал поляризованного катода равен химическому потенциалу адсорбированных атомов водорода*. По этой же причине все расчеты, проведенные Н. И. Кобозевым в его последнем сообщении на основе уравнений (1) или (2), являются ошибочными, и наш вывод о том, что теория Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова не в состоянии объяснить зависимость перенапряжения от плотности тока [1], полностью сохраняет свою силу**.

Имеется еще и другая причина ошибочности расчетов Н. И. Кобозева. А именно, Н. И. Кобозев, рассматривая поведение катодов с высоким перенапряжением в [3], сочетает допущение правильности уравнения (1) с предположением, согласно которому скорость испарения (в А/см²) $i_{эмисс}$ пропорциональна первой степени c_H [уравнение Н. И. Кобозева (22)]:

$$i_{эмисс} = Fc_H \nu_H e^{-\varphi_{MeH}/RT}, \qquad (5)$$

где ν_H — коэффициент (частотный фактор), а φ_{MeH} — свободная энергия связи МеН***.

---

* В своем последнем сообщении Н. И. Кобозев ([3], стр. 113, 118) несколько осторожнее определяет это соотношение, как предельный случай. Однако и в этой работе все формулы, в которые входит величина перенапряжения, выводятся Н. И. Кобозевым в предположении точного соблюдения указанного равенства, что вполне естественно, так как без помощи этого допущения на основе теории Н. И. Кобозева вообще нельзя было бы установить никаких количественных соотношений для величины перенапряжения.

** Согласно Н. И. Кобозеву [3], «А. Н. Фрумкин вообще сильно переоценивает роль константы b, как критерия перенапряжения». Как хорошо известно из литературы, и в частности из работы М. И. Темкина [10], константа b действительно не является однозначным критерием для определения механизма реакции в случае больших заполнений поверхности адсорбированным водородом, вследствие чего и приходится прибегать к другим критериям, как то: к соотношению перенапряжений при малых и больших плотностях тока и к зависимости перенапряжения от состава раствора. Однако, при малых заполнениях опытные значения b позволяют сделать однозначно вывод о неправильности некоторых теорий перенапряжения, в частности «адсорбционной» теории Н. И. Кобозева.

*** В предыдущей работе Н. И. Кобозева [6] речь шла об энергии связи в обычном понимании этого слова, см. [1], стр. 1120.

При определении величины φ_{MeH}, как свободной энергии связи Ме — Н, Н. И. Кобозевым в [3] в качестве исходного стандартного состояния принимается состояние атомного водорода при давлении 1 атм, а конечного — состояние при объемной концентрации в поверхностном слое, равной 1 г-ат./см³. Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов рассматривали свободную энергию связи Ме — Н, которую они обозначали через $\bar{q}$. Нами было указано в [1] (стр. 1124—1125) на путаницу в выборе стандартных состояний у Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, приводившую, в частности, к ошибочному выражению для потенциала атомарно-водородного электрода при атмосферном давлении. Н. И. Кобозев в [3] устраняет эту ошибку, вводя новое вышеприведенное определение φ_{MeH}, к сожалению, без принятого в таких случаях указания на правильность учтенной им критики. Однако, при этом Н. И. Кобозев впадает в новую ошибку. Действительно, хотя Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов и не указывают исходного стандартного состояния свободного атомарного водорода, ведут они расчет на стр. 530, в котором фигурирует величина $\bar{q}$, так, как будто это стандартное состояние соответствует объемной концентрации, равной единице. Изменению исходного стандартного состояния атомарного водорода и состояния, соответствующего концентрации 1 г-ат./см³, на состояние, соответствующее давлению, равному 1 атм., отвечает уменьшение свободной энергии процесса адсорбции (при 18°) на $RT \ln 2{,}4 \cdot 10^4 = 5{,}8$ ккал $= 0{,}25$ eV. Между тем, в уравнении (5), применяемом Н. И. Кобозевым для определения скорости испарения атомарного водорода, в которое входит величина φ_{MeH}, Н. И. Кобозев сохраняет прежнее значение частотного фактора ν_H (10^{11} — 10^{13}). Выбор значения этого фактора Н. И. Кобозевым и сотр. в значительной мере произволен. Нами ([1], стр. 1123) было показано, что значение $\nu_H = 10^{13}$ приводит практически к тем же значениям скорости испарения атомарного водорода, как и правильный расчет по уравнениям статистической механики на основе того же численного значения φ_{MeH} и поэтому может быть использовано. Однако, если сдвинуть, как это сделано Н. И. Кобозевым в [3], значения φ_{MeH} на 5,8 ккал, меняя исходные стандартные состояния для атомарного водорода, то нужно, очевидно, соответственно изменить величину ν_H, входящую в экспоненциальный множитель. Правильное, т. е. соответствующее определению φ_{MeH}, значение ν_H в этом случае равно

$$\frac{10^{13}}{2{,}4 \cdot 10^4} = 4 \cdot 10^8.$$

При этом величина φ_{MeH} принимается, как уже было указано выше, не зависящей от c_H, т. е. влияние отталкивательных сил не учитывается. Никакой мотивировки законности такого допущения при одновременном допущении пропорциональности между термодинамической активностью и c_H^2 Н. И. Кобозев не дает*. Нетрудно, однако, показать, что допущение одновременной правильности уравнений (5) и (2) приводит к выводам, не имеющим физического смысла.

Действительно, рассмотрим равновесие между частицами адсорбирующегося газа**, находящимися в объеме и на адсорбирующей поверхности при малых ее заполнениях, предполагая, что химический потенциал газа в адсорбированном состоянии определяется уравнением (1), а число частиц, покидающих поверхность в единицу времени, уравнением (5). Коэффициент прилипания частиц газа к адсорбирующей поверхности мы примем равным единице***. Увеличим поверхностную концентрацию частиц в m раз. Тогда, согласно уравнению (1), их объемная равновесная концентрация должна увеличиться в m^2 раз. Однако, так как число частиц, попадающих из поверхности в объем, возрастет, согласно (5), только в m раз, то для соблюдения условий равновесия необходимо, чтобы число частиц, попадающих из объема на поверхность, возросло тоже только в m раз, в то время как число столкновений частиц газа с поверхностью возрастает в m^2 раз. Таким образом, допущения Н. И. Кобозева не совместимы между собой.

Водородное перенапряжение и энергия связи φ_{MeH}

Как подчеркивалось одним из нас [11], прежние работы Н. И. Кобозева и сотр. дали положительный результат, заключавшийся в установлении связи между величиной водородного перенапряжения и энергией адсорбции водорода на металле. К сожалению, результат этот в значительной мере аннулируется последней работой Н. И. Кобозева. Действительно, одновременное использование допущений о квадратичной зависимости активности адсорбированного водорода и о линейной зависимости его скорости испарения от поверхностной концентрации при расчете перенапряжения, приводит Н. И. Кобозева к неожиданному выводу ([3], стр. 121), согласно которому для катодов с эмиссионным механизмом десорбции, т. е. таких, на которых по Н. И. Кобозеву более всего проявляется существование перенапряжения, последнее при увеличении энергии адсорбции φ_{MeH} не падает, как это принималось до сих пор, а возра-

---

Необычная величина частотного фактора получается в результате необычного сочетания исходного и конечного стандартных состояний у Н. И. Кобозева, соответствующих сильно отличающимся объемным концентрациям.

В некоторых местах своей последней работы, хотя это им и не оговаривается, Н. И. Кобозев обозначает через φ_{MeH}, повидимому, все же не свободную энергию, а полную энергию связи. Так как нам не всегда было ясно, о какой величине идет речь, то мы сохранили одно и то же обозначение для энергии связи, указывая в тексте на более точный смысл этого обозначения там, где это имеет существенное значение. Для частотного же фактора мы введем два обозначения. Частотный фактор в уравнении (5), в которое входит свободная энергия связи Ме — Н, определенная по Н. И. Кобозеву [3], и в уравнениях, которые из него вытекают, мы будем обозначать через $\bar{\nu}_H$, полагая $\bar{\nu}_H = 4 \cdot 10^8$, для частотного же фактора, используемого в сочетании со значениями полной энергии связи, мы оставляем обозначение ν_H ($\nu_H = 10^{13}$).

* Это тем более удивительно, что в работах Н. И. Кобозева и Ю. М. Гольдфельда неоднократно подчеркивается неразрывная связь между существованием отталкивательного взаимодействия в адсорбционном слое и отклонением зависимости скорости десорбции адсорбированных атомов от пропорциональности поверхностной концентрации. Последнему вопросу целиком посвящена третья из числа цитированных работ [5] указанных авторов, из которой следует (стр. 282), что при наличии отталкивательного взаимодействия скорость десорбции v определяется выражением:

$$v = K_1 e^{\alpha c} c,$$

тождественным по форме с вышеприведенным выражением (4) для активности адсорбированных молекул. Остается непонятным, почему в случае испарения Н. И. Кобозев отбрасывает коэффициент $e^{\alpha c}$, а не заменяет его на Kc, как это он делает при рассмотрении термодинамических величин.

** Чтобы избежать излишней полемики, еще раз подчеркнем, что мы не предполагаем осуществления такого равновесия в ходе процесса электролиза.

*** Такое допущение законно для случая атомарного водорода, так как прилипание свободных атомов водорода к металлической поверхности не требует энергии активации. Общая строгая теория кинетики процессов десорбции и адсорбции при наличии сил отталкивания была дана М. И. Темкиным [10].

стает*. Таким образом, казавшееся прочно установленным соотношение теряет свое общее значение. Теория замедленного разряда приводит к более определенным выводам по вопросу о зависимости перенапряжения от энергии связи, чем «адсорбционная» теория Н. И. Кобозева. А именно, как показали Хориучи и Поляньи [12] при помощи метода потенциальных кривых, из теории замедленного разряда следует, что

$$\eta = \text{const} - \varphi_{\text{MeH}} \tag{6}$$

(φ_{MeH} выражает здесь полную энергию адсорбции).

Результат этот может быть получен и без помощи тех расчетных методов, которыми пользовались эти авторы. Действительно, одним из нас ранее было показано [13], что представление о медленности стадии разряда позволяет вывести формулу Тафеля непосредственно из установленного на опыте соотношения между скоростью присоединения протона к основанию и константой основности образующегося продукта присоединения (так называемое соотношение Бренстедта, см., например [14])**. Идя по этому же пути, нетрудно найти и соотношение между величиной перенапряжения и энергией связи Ме — Н. Приведем здесь этот вывод. Поверхность металла с адсорбированным на нем водородом можно рассматривать как кислоту, а саму поверхность металла как основание. Константа основности этой системы K_B, очевидно, пропорциональна $\frac{c_{\text{H}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$, где $[\text{H}_3\text{O}^+]$ — концентрация ионов водорода в растворе (чтобы не осложнять вывода, мы не будем здесь различать поверхностную и объемную концентрации ионов водорода):

$$K_B = \text{const}\,\frac{c_{\text{H}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\,. \tag{7}$$

При вычислении константы основности нужно исходить из того значения поверхностной концентрации водорода, которое установилось бы при отсутствии процессов перехода атомов водорода в молекулы, т. е. при наличии равновесия между ионами водорода в растворе и атомами на поляризованном электроде. В этом случае при малых заполнениях поверхности электрода

$$c_{\text{H}} = \text{const}\, e^{\eta F/RT} e^{\varphi_{\text{MeH}} F/RT}\, [\text{H}_3\text{O}^+]$$

и, следовательно,

$$K_B = \text{const}\; e^{\eta F/RT} e^{\varphi_{\text{MeH}} F/RT}. \tag{8}$$

Согласно соотношению Бренстеда, между скоростью перехода протона к основанию, т. е. к поверхности металла, измеряемой плотностью тока i, и величиной K_B существует соотношение:

$$i = g_1 K_B^{\alpha},$$

где g_1 и α — постоянные ($0 < \alpha < 1$), откуда

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F}\ln i - \varphi_{\text{MeH}}. \tag{9}$$

Уравнение (9) при неизменной природе металла электрода идентично с формулой Тафеля, а при $i = \text{const}$ переходит в уравнение (6)***.

В отличие от теории замедленного разряда, теория Н. И. Кобозева приводит не к уравнению (6), а к выражению, содержащему в правой части еще член $nRT \ln c_{\text{H}}$:

$$\eta = \text{const} - \varphi_{\text{MeH}} + nRT \ln \frac{c_{\text{H}}}{d}\,, \tag{10}$$

где const = 2,1 eV, а d — диаметр атома водорода.

---

* Н. И. Кобозев квалифицирует этот вывод в примечании к стр. 121, как «интересный», и утверждает даже, что он «как будто получает подтверждение на опыте», однако в окончательных выводах по обеим статьям ([3], стр. 449] полностью его замалчивает, приводя лишь не согласующееся с текстом работы положение: «чем меньше энергия связи Ме — Н, тем выше водородное перенапряжение» (разрядка Н. И. Кобозева). Такой способ изложения полученных результатов, как нам кажется, дезориентирует читателя.

** Расчеты Хориучи и Поляньи, как видно из их статьи (стр. 508, 509), и были произведены для того, чтобы дать при помощи метода потенциальных кривых дополнительное обоснование рассуждениям А. Н. Фрумкина.

*** Уравнение (6) нужно считать грубо приближенным. Особенно велики должны быть отклонения в случае металлов с неоднородной поверхностью при значительных заполнениях поверхности адсорбированным водородом.

Из вышеизложенного видно, насколько указанное различие существенно в случае катодов с высоким перенапряжением. Именно наличие этого члена при использовании значения $n = 2$ и допущении эмиссионного механизма токоотвода по Н. И. Кобозеву меняет в случае катодов с высоким перенапряжением знак зависимости η от φ_{MeH} при постоянном i по сравнению с уравнением (6). Для остальных катодов, десорбция с которых по Н.И. Кобозеву происходит в основном по электрохимическому механизму (см. ниже), Н. И. Кобозев ([3], стр. 128) принимает приблизительно полуатомарное заполнение поверхности адсорбированным водородом. В этом случае $nRT \ln \frac{c_H}{d} \sim 0$ и уравнение (10) переходит в уравнение:

$$\eta = \text{const} - \varphi_{MeH},$$

по форме тождественное с уравнением (6). Из этого уравнения и исходит Н. И. Кобозев при сопоставлении своей теории с опытными данными. В действительности, однако, как будет показано ниже, вывод о полуатомарном заполнении при электрохимической десорбции не согласуется с предпосылками теории Н. И. Кобозева. Таким образом, во всех случаях имеется существенное различие между уравнениями (10) и (6), и неправильно говорить, как это делает Н. И. Кобозев, об уравнении (6), полученном из теории замедленного разряда, как об уравнении «нашего типа» (т. е. типа уравнения Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова) ([3], стр. 125).

Остановимся на вопросе об оценке величины φ_{MeH} для случая катодов с высоким перенапряжением. Н. И. Кобозев полагает, что токоотвод происходит через испарение атомов водорода, если φ_{MeH} достаточно мало; так, для случая ртути в [3] принимается величина 8,5 ккал. В действительности, как было показано в [1], испарение атомов водорода при наблюдаемых на опыте перенапряжениях не может играть роли в токоотводе, независимо от величины φ_{MeH}; для того чтобы избежать этого вывода, Н. И. Кобозеву и приходится делать несовместимые между собой предположения о термодинамическом и кинетическом поведении адсорбированного водорода*. Однако, так как вопрос о величине энергии связи Ме—Н имеет значение для теории перенапряжения независимо от реальности эмиссионного механизма, необходимо остановиться на аргументе, приводимом Н. И. Кобозевым в пользу столь низких значений φ_{MeH} и заключающемся в утверждении, согласно которому величина энергии связи Ме — Н не может превышать энергию связи Hg — H в летучем гидриде ртути, т. е. по спектроскопическим данным 8—10 ккал.

В нашем сообщении [1] было указано (стр. 1123), что «из величины энергии связи атома водорода с атомом ртути нельзя сделать выводов о величине энергии связи водорода с металлом», и приведены причины, почему вторая величина может значительно превышать первую. Было также указано, что приближенная оценка величины φ_{MeH} для ртути на основании уравнения (6) приводит к значению 27 ккал. В [3] Н. И. Кобозев подверг наши выводы критике при помощи предложенного им кругового процесса, одновременно уличив нас в незнакомстве с первым началом термодинамики. Нам осталось, однако, неясным, с какой целью эти рассуждения приведены Н. И. Кобозевым. Действительно, изображенный на стр. 123 его сообщения круговой процесс, как видно и из его текста, позволяет сделать заключения лишь о величине энергии связи Hg — H в гипотетическом жидком гидриде ртути. Величина эта не имеет, однако, никакого отношения к теории перенапряжения и не связана какими-либо простыми соотношениями с энергией адсорбции атома водорода на металлической ртути, о которой идет речь в дискуссии**. Мы продолжаем поэтому считать, впредь до получения новых результатов по этому вопросу, что последняя величина намного превышает 8—10 ккал***. Из тех же вычислений, из которых Н. И. Кобозев находит

* Значение 8,5 ккал, вычисленное на основании указанных предположений из величины энергии диссоциации молекулярного водорода D_{H_2}, Н. И. Кобозев подвергает на стр. 126 [3] своеобразной проверке, подставляя его в те же уравнения, из которых оно было найдено, и убеждаясь, что при этом получается исходное значение D_{H_2}.

** Развивая свои соображения о соотношении между энергиями связи в молекулах летучих гидридов и величинами φ_{MeH}, Н. И. Кобозев [3] (стр. 124) приводит график зависимости постоянной a от энергии связи газообразного гидрида, из которого следует, что величина a линейно убывает при росте последней. Отсюда Н. И. Кобозев делает вывод, что «перенапряжение, действительно, является отчетливо выраженной линейно убывающей функцией φ_{MeH}, как это и требуется адсорбционной теорией перенапряжения». Указанный график построен по пяти точкам, из которых три относятся к Hg, Cd и Zn, т. е. к металлам, обладающим «эмиссионным» механизмом десорбции по Н. И. Кобозеву. Повидимому, Н. И. Кобозев забывает, что на стр. 121 той же работы им было доказано на основании адсорбционной теории перенапряжения, что для этих металлов перенапряжение должно возрастать, а не убывать при росте величины φ_{MeH}.

*** На это же указывают Парсонс и Бокрис [15]; предлагаемое ими значение φ_{MeH} для ртути 57 ккал кажется нам, однако, слишком высоким.

величину φ_{MeH} для ртути, следует, согласно Н. И. Кобозову, что «не существуют (по нашей теории*— и не могут существовать) металлы с перенапряжением (константой a) больше...1,5—1,6 V» ([3], стр. 120). Н. И. Кобозев полагает, что этот вывод соответствует опытным данным, так как величина a для металлов с высоким перенапряжением Cd, Hg, Tl, Pb лежит между 1,4 и 1,5**. Совпадение это, однако, мнимое. Н. И. Кобозев забывает, что табличные значения постоянной a в уравнении Тафеля относятся к определенному составу электролита, а именно, обычно к растворам H_2SO_4 нормальной концентрации (иногда нормальному HCl или нормальному KOH). Поскольку состав раствора в теории Н. И. Кобозева вообще не играет никакой роли, и величины, которые могли бы его характеризовать, в уравнения, используемые Н. И. Кобозевым, не входят, то выводы Н. И. Кобозева должны с равным правом относиться к раствору любого состава. Между тем, подбирая на основе теории замедленного разряда растворы, в которых скорость разряда ионов водорода понижена, удается получить значительно более высокие значения a. Так, в случае ртути в растворе 0,3 N KCl + 0,01 M K_3PO_4, подкисленном HCl до pH = 6,9, при 20° a = 1,79 V [16]. Еще более высокие значения a получаются в щелочных растворах, не содержащих посторонних электролитов. Как нашли О. Л. Каптан и З. А. Иофа [17], величина a на ртути при 25° в этом случае выражается соотношением:

$$a = 1{,}507 - 0{,}105 \lg c_{OH^-},$$

где c_{OH^-}—концентрация ионов OH^- в растворе. Приводимое соотношение было проверено на опыте до значения $\lg c_{OH} = -3{,}65$, которому соответствует a = 1,89 V.

Таким образом, верхняя граница значений a, вытекающая из теории Н. И. Кобозева, опровергается опытными данными. Заметим, что хотя указанные значения a и весьма высоки, в случае других катодных реакций наблюдаются еще более высокие значения перенапряжения. Так, при восстановлении молекулы H_2O_2 в растворе $10^{-3}M$ $H_2O_2 + 10^{-2}N$ HCl, a = 3 V [18]). Таким образом, реакция восстановления иона H_3O^+ не занимает какого-либо исключительного положения среди других реакций электровосстановления.

Н. И. Кобозев считает, что уравнение (10) подтверждается не только опытными значениями a для ртути, но и для платины, так как вычисленное на основании измерений теплоты адсорбции H_2 на платине (10 ккал на моль H_2) значение $\varphi_{PtH} \approx 50$ ккал приближенно согласуется с близкими к нулю значениями η, наблюденными для платины. При этом, как было указано выше, n принимается равным единице; отношение c_H/d также близко к единице, что соответствует полуатомарному заполнению поверхности адсорбированным водородом.

В действительности совпадение между теорией Н. И. Кобозева и опытом в случае платины столь же иллюзорно, как и в случае ртути. Так, если подставить в уравнение (10) вместо η величину a = 0,31, характеризующую поведение платины в щелочных растворах, для φ_{PtH} из уравнения (10) получится уже не 48 ккал, как это считает Н. И. Кобозев, а невозможно низкое значение 41 ккал.

Не останавливаясь далее на деталях, укажем, что все расчеты Н. И. Кобозева для случая металлов с низкими перенапряжениями столь же грубо ошибочны, как и его расчеты для случая ртути. Постулируя совершенно произвольно для водорода, адсорбированного на ртути, отклонения от уравнения состояния двумерных идеальных газов, не исчезающие ни при каких разбавлениях, Н. И. Кобозев, полностью игнорируя опытные данные, принимает, что химический потенциал водорода, адсорбированного на платине, подчиняется уравнению:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c_H.$$

В действительности, как показали А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин [19], химический потенциал в этом случае зависит от поверхностной концентрации при средних заполнениях приближенно линейно:

$$\mu = \mu_0 + Kc_H, \tag{11}$$

и всякая количественная теория водородного перенапряжения на металлах группы платины должна учитывать это обстоятельство [20].

Вернемся теперь к рассмотрению той приближенной зависимости между величиной перенапряжения и энергией адсорбции водорода, о которой мы уже говорили в начале этого раздела (уравнение (6)).

Как следует из вышесказанного, существование такой зависимости лучше объясняется теорией замедленного разряда, чем теорией Н. И. Кобозева, и, следовательно,

---

* Т. е. по теории Н. И. Кобозева и сотр.

** Zn с a = 1,24 V в последнем варианте адсорбционной теории оставляется в стороне, поскольку он, по Н. И. Кобозеву, «вообще часто выпадает».

не может ни в какой мере служить аргументом в пользу последней. Н. И. Кобозев приводит ряд данных, подтверждающих существование этой зависимости. Так как опытных значений φ_{MeH} слишком мало, приходится сопоставлять величины перенапряжения (значения постоянной a) с другими константами, предполагая наличие некоторой связи между последними и значениями φ_{MeH}. Очевидно, что полученные соотношения в еще большей степени являются грубо приближенными. Наибольший интерес представляет, как нам кажется, сравнение величины a с энергией решетки металла (теплотой испарения). На уменьшение водородного перенапряжения с возрастанием последней указывал уже В. С. Иоффе [21]. Н. И. Кобозев (не ссылаясь на эту работу) делает попытку количественно обосновать это соотношение, утверждая, что адсорбционная связь φ_{MeH} составляет около 40% от «прочности решетки» ([3], стр. 129*). Укажем, что Элей [22], следуя Паулингу [23], предложил соотношение между величинами энергий связи Me — H и Me — Me:

$$\varphi_{MeH} = {}^1/_2\varphi_{MeMe} + {}^1/_2\varphi_{HH} + 23{,}06\,(X_{Me} - X_{H})^2. \qquad (12)$$

Так как последний член, содержащий величины так называемых «электроотрицательностей» по Паулингу, для случая адсорбции водорода имеет характер лишь поправки (см. [22]), то согласно уравнению (10) величина энергии связи φ_{MeH} должна изменяться на 50% от изменения величины φ_{MeMe}, что почти точно совпадает с вышеприведенным выводом Н. И. Кобозева. Выражение величины φ_{MeH} через φ_{MeMe} значительно упростило бы опытную проверку некоторых выводов из теории перенапряжения, но мы полагаем, что соотношения типа предложенных Элей и Н. И. Кобозевым являются слишком грубыми приближениями и могут быть использованы лишь с большой осторожностью. Экспериментальное исследование адсорбции водорода на металлах, как это видно, например, из работ П. П. Лукирского и С. Рыжанова по адсорбции водорода на щелочных металлах [24], показывает, что этот процесс весьма сложен и даже для одного и того же металла природа возникающей связи Me — H сильно зависит от условий опыта.

Н. И. Кобозев делает также попытку установить связь между величиной φ_{MeH}, а следовательно, и перенапряжением, и величиной работы выхода электрона φ_e. Как известно из литературы [25], если расположить металлы по порядковым номерам, возрастание работы выхода при переходе от одного металла к следующему сопровождается падением перенапряжения, и обратно. Эта качественная связь между обеими величинами заслуживает бесспорного внимания и нуждается еще в теоретическом истолковании. Однако количественные соотношения между φ_{MeH} и φ_e, вроде предложенного Н. И. Кобозевым в [3], вряд ли могут быть использованы в теории перенапряжения ввиду их слишком большой неточности. Так, железо и ртуть обладают практически совпадающими значениями работы выхода 4,44 и 4,53**, в то же время постоянные a этих металлов отличаются на 0,7 V.

Величина p_H и действительные и мнимые ошибки в области термодинамики

Для характеристики свойств адсорбированного атомарного водорода В. С. Багоцкий и З. А. Иофа [27] ввели величину p_H — давление газообразного атомарного водорода, которое отвечало бы равновесию с водородом, адсорбированным на электроде. В сообщении [1] неоднократно подчеркивается, что мы не предполагаем осуществление такого равновесия в ходе процесса электролиза; последнее было бы возможно только при отсутствии необратимых процессов перехода атомов водорода в молекулы H_2 (стр. 1126). «Величина p_H... является термодинамической характеристикой адсорбированного водорода, подобной химическому потенциалу, часто обозначаемой термином летучесть». Несмотря на полную ясность этого определения, не оставляющего никакого простора для произвольных толкований, Н. И. Кобозев в [3] вновь пытается доказать, что, вводя величину p_H, мы принимали осуществление указанного равновесия в условиях электролиза, и что расчеты, в которые входит величина p_H, поэтому неправильны. Приемы, которые используются при этом Н. И. Кобозевым, настолько необычны для научной дискуссии, что мы не можем на них не остановиться. Согласно теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, как это признается Н. И. Кобозевым и

---

* Повидимому, в этой части работы под φ_{MeH} вновь подразумевается полная, а не свободная энергия связи φ_{MeH}, хотя это и не оговаривается.

** Для железа взято среднее значение φ_e из всех данных, приведенных в последнем обзоре Херинга и Никольса [26].

в последней публикации [3] (стр. 112)*, в ходе процесса электролиза осуществляется равновесие**:

$$H_3O^+ + e \rightleftarrows H_{адс} + H_2O. \quad (13)$$

Равновесие это в сообщении [1] было нами обозначено значком (1). Далее в этом сообщении (стр. 1120) был сделан термодинамически бесспорный вывод: «согласно основному предположению теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова о том, что в ходе электролиза осуществляется равновесие (1), между величиной перенапряжения η, равновесным потенциалом атомарного водорода при атмосферном давлении $E_a = -2{,}096$ и величиной p_H, выраженной в атмосферах, существует соотношение:

$$\eta = -E_a + \frac{RT}{F} \ln p_H, \quad (14)$$

не зависящее от природы металла».

К сожалению, при написании статьи в цитированном предложении была пропущена запятая после (1), на что мы своевременно не обратили внимания. Смысл его все же ясен, если расшифровать, что означает равновесие (1). Однако, цитируя это место из нашей работы ([3], стр. 113), Н. И. Кобозев не только этого не делает, но заменяет круглые скобки на квадратные ([1], вместо (1)). Это позволяет читателю думать, согласно принятым в Журнале физической химии обозначениям, что здесь не определена природа постулируемого равновесия, а дана литературная ссылка. На основании искаженного таким образом текста Н. И. Кобозев приписывает нам бессмысленное утверждение о равновесии между перенапряжением, потенциалом и давлением, которое позволяет Н. И. Кобозеву «догадаться, что здесь речь идет о равновесии между поляризуемым катодом и атомарным водородом». Мы не будем следовать Н. И. Кобозеву и заниматься догадками о том, как могло возникнуть такое толкование, а ограничимся повторным указанием, что здесь речь идет о равновесии (13).

В сообщении [3] Н. И. Кобозев продолжает широко пользоваться выведенными термодинамическим путем соотношениями, в которые входят, с одной стороны, величины перенапряжения; с другой стороны, химический потенциал или концентрация адсорбированных атомов водорода (например, уравнения (4), (6), (11), (12) по нумерации Н. И. Кобозева). Уравнения эти, если заменить входящие в них величины энергии связи численными значениями, однозначно определяют значения c_H при заданном η. Часть из них приводилась уже в работе Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова. Поэтому утверждение Н. И. Кобозева ([3], стр. 440) о том, что мы неправильно приписываем ему использование термодинамики для суждения о промежуточных стадиях процесса и определения концентрации адсорбированного водорода, лишены всякого основания. Теория Н. И. Кобозева была истолкована нами совершенно правильно. Ответ на недоуменный вопрос Н. И. Кобозева о том, каким же образом из его теории при помощи верных рассуждений можно вывести результаты, ее же опровергающие [3] (стр. 440), чрезвычайно прост. Это возможно потому, что отдельные предпосылки этой теории между собой никогда не были согласованы. Этого согласования не было в первоначальной теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, нет его и в последнем «адсорбционном» варианте Н. И. Кобозева.

В [3] (стр. 441) Н. И. Кобозевым ставится также вопрос о том, с какою целью мы вводим величину p_H, если мы не рассматриваем ее как меру реального давления атомарного водорода, устанавливающегося над поляризованным катодом. И на этот вопрос легко ответить. Величина p_H была введена нами потому, что при ее помощи можно просто и наглядно рассчитать максимальную возможную скорость испарения адсорбированного атомарного водорода, если принять вместе с Н. И. Кобозевым существование равновесия (13). Подробный анализ предпосылок, лежащих в основе этого вывода, был дан нами в [1], стр. 1126, и к нему нет надобности здесь возвращаться, поскольку ни одно из высказанных нами при этом утверждений не было опровергнуто Н. И. Кобозевым***. Вывод этот важен потому, что он не зависит от каких-либо предположений об

* См. наше примечание на стр. 1558.

** Из предположения о существовании равновесия (13) вытекает, что скорости реакции разряда

$$H_3O^+ + e \rightarrow H_{адс} + H_2O \quad (13а)$$

и обратной реакции ионизации

$$H_{адс} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + e, \quad (13б)$$

должны быть велики по сравнению со скоростью всякого процесса, приводящего к необратимому удалению атомов водорода (эмиссия, электрохимическая десорбция, рекомбинация), и приближенно равны между собой.

*** Там же было указано, что наш вывод нуждался бы в исправлении, если бы в растворе образовывались молекулы H_3O, существование которых постулировалось Н. И. Кобозевым, В. П. Лебедевым и Ю. В. Филипповым. Эти молекулы вновь упоминаются в сообщении [3], попрежнему без приведения каких-либо доказательств их существования.

энергии связи и уравнении состояния адсорбированного водорода. Если использовать физически допустимые предположения об этих свойствах, те же результаты можно получить и из уравнений Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, как это нами было показано в [1]. Н. И. Кобозев в [3] обходит эти неизбежные следствия из своей теории, только делая совершенно произвольные и внутренне противоречивые допущения о свойствах адсорбированного водорода.

В заключение этого раздела мы хотели бы заметить следующее. В сообщении [3] Н. И. Кобозев постоянно повторяет утверждение о нашем незнакомстве с началами термодинамики. Это нас не удивляет. Мы действительно, повидимому, не знакомы с той термодинамикой, которая используется Н. И. Кобозевым и которая позволяет, например, решать задачи, относящиеся к свободной энергии, в рамках первого начала, возможность чего вновь утверждается Н. И. Кобозевым в [3] (стр. 441). Поясняя, каким образом это делается, Н. И. Кобозев дает следующее определение перенапряжения: «перенапряжение представляет вид свободной энергии, выделяемой на катоде при его поляризации». Отсюда следует, что «максимально возможный выход атомного водорода... будет равняться $\eta/0{,}5\ D_{H_2}$, так как только при этом условии вся свободная энергия перенапряжения переходит в свободную энергию атомного водорода...» Не останавливаясь на странностях определения перенапряжения Н. И. Кобозева, мы позволим себе заметить, что в термодинамике, которая нам известна, свободная энергия газа зависит от его давления. Если это давление не указано (а Н. И. Кобозев категорически отвергает наши попытки связать величину перенапряжения с каким-то значением давления атомарного водорода), то применение представления о свободной энергии к газу вообще невозможно. Величина D_{H_2}, которой пользуется Н. И. Кобозев, обозначает свободную энергию диссоциации газообразного молекулярного водорода в газообразный атомарный при атмосферном давлении ([3], стр. 116). Отсюда можно было бы сделать вывод, что в расчете Н. И. Кобозева речь идет о выходе при выделении атомарного водорода также при атмосферном давлении. В этом случае, однако, перенапряжение электрода, согласно теории Н. И. Кобозева ([3], стр 124), должно было бы быть близким к величине 2,1V — потенциалу атомарно-водородного электрода при атмосферном давлении — и не могло бы иметь произвольного значения η. Таковы противоречия, к которым приводят термодинамические расчеты Н. И. Кобозева.

Механизм удаления адсорбированного водорода с поверхности электрода

В ответ на утверждение Н. И. Кобозева [6] о том, что «до сих пор не предложено никакого другого механизма, кроме эмиссионного, способного объяснить деполяризацию катодов высокого перенапряжения», мы разобрали в [1] кинетику электрохимической десорбции и рекомбинации и показали, что скорости этих процессов могут быть достаточно велики. При этом было подчеркнуто, что соответствующие расчеты по необходимости имеют ориентировочный характер (стр. 1129). Возражения, приведенные против наших выводов Н. И. Кобозевым в [3], заставляют нас вернуться к этому вопросу. Н. И. Кобозев вновь доказывает, что испарение атомарного водорода протекает на много порядков скорее, чем другие процессы удаления, используя при этом взаимно несогласованные допущения о свойствах адсорбированного водорода. Незаконность этих допущений, так же как и необоснованность возражений Н. И. Кобозева против нашего вычисления верхнего предела скорости испарения из величины p_H, были показаны выше. Таким образом, вывод из наших прежних работ [1,27], согласно которому скорость испарения атомарного водорода при доступных измерению перенапряжениях ничтожно мала и не может играть роли в токоотводе, полностью остается в силе*. Для определенности приведем здесь точное выражение для верхнего предела скорости испарения адсорбированного водорода (в вакуум) в зависимости от величины перенапряжения η в предположении существования равновесия (13). Согласно формуле Кнудсена, между максимальной скоростью испарения адсорбированного слоя (в молях/см² сек) и выраженным в атмосферах давлением газа p_H, который находился бы в равновесии с адсорбированным слоем при отсутствии каких-либо необратимых процессов, существует соотношение:

$$v_{\text{эмисс}} = \frac{1{,}01 \cdot 10^6 p_H}{\sqrt{2\pi RT}}\,. \qquad (15)$$

* Переход отдельных атомов водорода в раствор мог бы осуществиться, если бы избыточная энергия адсорбированного атома водорода, содержащаяся в нем после разряда при высоких перенапряжениях, передавалась другому адсорбированному атому. Такой механизм «энергетической цепи» Н. И. Кобозевым, однако, не рассматривается. Очевидно если он и реализуется в действительности, то во всяком случае не может иметь значения для токоотвода.

Отсюда, принимая во внимание уравнение (14),

$$\eta = -E_a + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{2\pi RT}}{1{,}01 \cdot 10^6} v_{\text{эмисс}} =$$

$$= 2{,}096 + 0{,}059 \lg \frac{\sqrt{2\pi \cdot 8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 291}}{1{,}01 \cdot 10^6 \cdot 96\,500} i_{\text{эмисс}} = 1{,}78 + 0{,}059 \lg i_{\text{эмисс}}. \tag{16}$$

где $i_{\text{эмисс.}}$ — верхний предел плотности тока, прохождение которого через электрод может быть обеспечено испарением атомарного водорода*. При $\eta = 1{,}3$ из уравнения (16) следует $i_{\text{эмисс.}} = 10^{-8,1}$, в то время как в действительности на ртутном катоде при указанном значении η, $i = 10^{-1}$; при меньших значениях η расхождение еще больше. Еще раз подчеркнем, что вывод этот сохраняет силу при любых допущениях об уравнении состояния адсорбированного водорода и величине энергии связи Ме — Н и лишь не учитывает влияния растворителя на скорость испарения.

В качестве аргумента в пользу реальности предположения об испарении адсорбированного водорода Н. И. Кобозев в [3] вновь ссылается на данные, относящиеся к поведению суспензий MnO и WO_3; мы не касаемся здесь этого вопроса, поскольку последний будет освещен в другом сообщении на основе нового опытного материала.

Н. И. Кобозев считает наши расчеты скоростей электрохимической десорбции и рекомбинации завышенными. Нами была указана возможная величина скорости электрохимической десорбции, исходя из величины предэкспоненциального фактора, вычисленного М. И. Темкиным для реакции разряда иона водорода [28] в согласии с опытными данными по температурному коэффициенту перенапряжения. При этом нами принималось, что энергия активации разряда иона водорода на занятых участках поверхности

$$H_{\text{адс}} + H_3O^+ + e \rightarrow H_2 + H_2O \tag{17}$$

при значительных перенапряжениях исчезающе мала; одновременно делалась оговорка о грубой приближенности этого расчета и необходимости знания энергии активации указанной реакции для его уточнения. Основное возражение Н. И. Кобозева сводится к тому, что пренебречь этой энергией активации нельзя: если же приписать ей хотя бы небольшое значение (по Н. И. Кобозеву, например, 3 ккал), то вычисленная скорость электрохимической десорбции существенно снизится. Весьма вероятно, что энергия активации реакции (17) отличается от нуля, в особенности при не слишком больших перенапряжениях. Однако это не приводит к существенным изменениям в наших выводах. Действительно, мы рассчитывали плотность тока, соответствующую скорости электрохимической десорбции из уравнения

$$i_{\text{эл}} = 2 \cdot 10^4 \theta \text{ А/см}^2, \tag{18}$$

причем верхний предел возможных значений θ определялся из соотношения

$$\theta = Bp_{\text{H}} e^{\varphi_{\text{MeH}}/RT}, \tag{19}$$

где $B = 2{,}4 \cdot 10^{-11}$. Было указано, что для обеспечения удаления атомов водорода по указанному механизму при $i = 10^{-7}$ А/см² и $\eta = 0{,}6$ достаточно, чтобы θ превышало $5 \cdot 10^{-12}$. Такое значение θ возможно, согласно уравнению (19), если $\varphi_{\text{MeH}} > 25$ ккал. Аналогичный расчет в случае $i = 10^{-1}$ А/см² дает для нижнего предела φ_{MeH} 18 ккал. Если мы предположим, что энергия активации реакции (17) равна W, то вычисленная по уравнению (18) скорость этой реакции снизится в $e^{0,5W/RT}$ раз: для того чтобы прийти к прежнему значению $i_{\text{эл}}$, необходимо в том же отношении увеличить значение θ, и, следовательно, согласно уравнению (19), увеличить нижний предел φ_{MeH} на $0{,}5\,W$. Если $W = 3$ ккал, то вместо значения 25 ккал для нижнего предела φ_{MeH} получится 26,5 ккал, что вполне возможно; φ_{MeH} может в случае Hg-электрода несколько превышать и это значение. В тех пределах плотностей тока, для которых имеются надежные опытные данные по зависимости плотности тока от потенциала ($i > 10^{-8}$ А/см²) и, следовательно, существуют предпосылки для теоретического рассмотрения механизма десорбции, электрохимическая десорбция может, таким образом, обеспечить удаление адсорбированного водорода с поверхности ртути. Вывод Н. И. Кобозева о том, что скорость эмиссии превышает при одинаковом заполнении скорость реакции

* То же значение постоянной a, что и в уравнении (16), т. е. 1,78, может быть получено и из уравнения (28) Н. И. Кобозева [3], выведенного им при помощи «теоретического» (кавычки Н. И. Кобозева) значения постоянной b уравнения Тафеля, равного RT/F, если принять $\bar{\nu}_{\text{H}} = 4 \cdot 10^8$. Причины, по которым для получения правильных результатов в этом случае нужно брать указанное значение частотного фактора, были изложены в примечании к стр. 1858—1859.

(17), основан, в первую очередь, на использовании сильно завышенных значений скорости испарения атомарного водорода.

В заключение этого раздела еще несколько общих замечаний о механизме электрохимической десорбции. Н. И. Кобозев ([1], стр. 446) рассматривает наше предположение о большей легкости протекания реакции (17), по сравнению с разрядом иона H_3O^+ на свободной поверхности металла, как «вполне спекулятивное» и утверждает, что нами «H_3O^+-ионам двойного слоя приписывается какая-то специальная способность «охотиться» за высаживающимися Н-атомами». Нам неизвестно, какое содержание должно вкладываться в термин «охотиться» в химической кинетике. Расчет наш ([1], стр. 1128) основан на совершенно ясно сформулированном допущении о равенстве предэкспоненциальных факторов при $\theta = 1$ в выражениях для скоростей обеих реакций, и все различие между ними сводится нами к различию в энергиях активации. Последнее предположение, с точки зрения теории замедленного разряда, не является «дополнительным», так как теория эта устанавливает общий параллелизм между энергией активации и энергией реакции электрохимического процесса. Так как при реакции (13а) образуется связь Ме — Н, а при реакции (17) связь Н — Н с разрывом связи Ме — Н, то энергия реакции (17) должна превышать энергию реакции (13а) на 102 ккал — $2\varphi_{MeH}$. Если энергии связи φ_{MeH} для случая ртути приписать значение 30 ккал, которое нам кажется близким к истине, то указанное превышение составит ~40 ккал*. Вопрос о соотношениях скоростей реакций (13а) и (17) был уже разобран одним из нас ранее [29].

Если удаление адсорбированного водорода происходит целиком через электрохимическую десорбцию, то в стационарных условиях электролиза устанавливается такое значение концентрации адсорбированного водорода θ, при котором скорости реакции (17) и реакции (13а) делаются равными. Так как обратная реакция (13б) при наличии перенапряжения на границе металл — раствор протекает гораздо медленнее прямой, то скорость ее мала по сравнению со скоростью реакции (17)**, что и характеризует необратимость первой стадии разряда иона H_3O^+.

Нами ([1], стр. 1127) было показано, что механизм электрохимической десорбции трактовался Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым непоследовательно, а именно, при расчете скорости этой реакции ими не учитывалась реакция ионизации адсорбированного водорода, в противоречии с допущением о существовании равновесия (13), на котором построены количественные соотношения между перенапряжением и заполнением поверхности адсорбированным водородом в теории Н. И. Кобозева. Иначе говоря, Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов рассчитывали заполнение поверхности при электрохимической десорбции таким образом, как будто бы они принимали полную необратимость реакции (13а). Различие между этим расчетом и расчетом, основанным на теории замедленного разряда, сводилось только к допущению Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым равенства вероятностей разряда иона H_3O^+ на свободных и занятых участках поверхности. При этом допущении из уравнений, основанных на теории замедленного разряда, действительно получается для заполнения поверхности величина $\theta = \frac{1}{2}$, см. [29], как это принимают и Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов. В последнем своем сообщении [3] Н. И. Кобозев делает попытку (стр. 447) показать, что прежний результат получается и при учете реакции ионизации адсорбированных атомов; однако им при этом механически повторяется прежняя ошибка в расчете. Действительно, по Н. И. Кобозеву плотность поляризующего тока i равна разности между числом разряжающихся в секунду ионов H_3O^+ I и ионизирующихся Н-атомов. Последнее Н. И. Кобозев полагает равным $r_i\theta$, где r_i — фактор пропорциональности. Дальнейшие выводы Н. И. Кобозева основаны на допущении, согласно которому $i \gg r_i$ [3] (стр. 448). В действительности, для того чтобы можно было бы, например, применять уравнение (12) или (18) Н. И. Кобозева, на которых Н. И. Кобозев основывается при вычислении перенапряжения, необходимо предположить, что скорость процесса десорбции, определяемая величиной i, мала по сравнению со скоростями взаимного перехода адсорбированных атомов Н и ионов раствора H_3O^+ (см. примечание на стр. 1864). Отсюда следует, что $I \approx r_i\,\theta$ и, следовательно,

$$i \ll r_i\,\theta. \tag{20}$$

* Приведенный расчет относится к полным энергиям реакции.

** Вывод этот нельзя безоговорочно перенести на упоминаемый Н. И. Кобозевым ([3], стр. 124) случай взаимодействия ртути со свободным атомарным водородом («атомарно-водородный электрод»). Так как в энергию активации обратной реакции (13б) входит величина энергии адсорбции водорода, убывающая по мере удаления адсорбированного атома от его положения равновесия на поверхности металла, то вероятность ионизации атома водорода, находящегося вблизи поверхности металла, но не занявшего еще положения равновесия, должна быть значительно больше вероятности ионизации адсорбированного атома. Относительная вероятность реакций атомарного водорода вблизи поверхности металла с образованием иона H_3O^+ по уравнению (13б) или молекулы H_2 по уравнению (17) определится в этом случае потенциалом электрода.

Так как $\theta < 1$, $i \ll r_i$. В этом случае, однако, из уравнения (29) Н. И. Кобозева получается

$$\theta \approx \sqrt{\frac{i}{2r_i}}, \tag{21}$$

вместо $\theta = 0{,}5$, как это полагает Н. И. Кобозев. Последний вывод Н. И. Кобозева основан, таким образом, как и в других случаях, только на использовании взаимно несогласованных допущений*. Заключающийся в уравнении (21) результат имеет существенное значение для оценки адсорбционной теории Н. И. Кобозева. Действительно, переход от уравнения (10), непосредственно вытекающего из теории Н. И. Кобозева, к уравнению (6), лежащему в основе сопоставления «адсорбционной» теории с опытными данными, в случае катодов с электрохимическим механизмом десорбции возможен только при допущении равенства $\theta = 0{,}5$. Последнее, как только что было показано, противоречит предпосылкам теории Н. И. Кобозева.

Мы полагаем, что электрохимическая десорбция является основным механизмом удаления адсорбированного водорода с поверхности катодов с высоким перенапряжением. Однако, как было указано в сообщении [3] наряду с электрохимической десорбцией может иметь значение и удаление по рекомбинационному механизму. Скорость последнего была вычислена при помощи уравнения М. И. Темкина [36] и оказалась соответствующей плотности тока.

$$i_{рек} = 5 \cdot 10^{10}\theta^2 \ \text{А/см}^2 \tag{22}$$

в предположении, что процесс десорбции не нарушает беспорядочного расположения атомов на поверхности. Это условие должно быть всегда выполнено, если выполняется допущение Н. И. Кобозева о равновесии (13) между ионами раствора и адсорбированными Н-атомами, поскольку обмен между адсорбированными атомами и ионами должен полностью обеспечить такое беспорядочное расположение, независимо от скорости поверхностной диффузии. Поэтому Н. И. Кобозев для построения внутренне согласованной теории перенапряжения должен был бы исходить из уравнения (22) или эквивалентного ему, а не из своих уравнений (10) и (18), [3], ч. 2), приводящих к гораздо более низким значениям скорости рекомбинации. Это наше соображение не опровергается, но полностью замалчивается Н. И. Кобозевым [3].

С точки зрения теории замедленного разряда рекомбинация должна нарушать беспорядочное распределение адсорбированных атомов, которое восстанавливается при отсутствии равновесия (13) лишь поверхностной миграцией. Поэтому уравнение (22) дает лишь верхний предел скорости рекомбинационной десорбции. Если принять энергию активации поверхностной миграции равной $\beta\varphi_{MeH}$, где β — некоторое дробное число, как это делает Н. И. Кобозев **, то элементарный расчет ***

* В изложении вопроса об электрохимической десорбции Н. И. Кобозева имеется еще ряд неправильностей. Укажем на одну из них. Н. И. Кобозев ([3], стр. 446—447) приписывает нам предположение, согласно которому «все адсорбированные на катоде Н атомы спарены с электронами в комплексы Н⁻». Такое предположение высказывалось Гейровским [30], но никогда не делалось нами. Для исправления этого допущения нами не сделанного, Н. И. Кобозев вводит коэффициент φ_e (φ_e — «среднее число электронов, приходящееся на участок поверхности, равной площади Н атома»). В действительности этот удивительный коэффициент никому не нужен. Реакция разряда

$$H_3O^+ + e \rightarrow H_{адс} + H_2O$$

протекает, как было показано М. И. Темкиным [28], адиабатически, т. е. при всех сменяющих друг друга в ходе реакции конфигурациях атомных ядер, электроны движутся так, что обеспечивают в каждый момент состояние наименьшей энергии для данной конфигурации ядер. Концентрация электронов поэтому вообще не входит в кинетические уравнения. Тот же вывод можно распространить и на реакцию электрохимической десорбции (17).

** Под φ_{MeH} Н. И. Кобозев, повидимому, понимает здесь полную, а не свободную энергию связи. В уравнениях, в которые входит величина $\beta\varphi_{MeH}$, частотному фактору нужно, следовательно, приписывать значение $\nu = 10^{13}$ (ср. примечание на стр. 1858—1859).

*** Действительно, следуя Н. И. Кобозеву, примем, что атом Н за 1 сек. $\nu_H e^{-\beta\varphi_{MeH}/RT}$ раз перескакивает с места на место (ср. примечание на стр. 444, [3]). Так как $\theta \ll 1$ и принимается, что каждый атом имеет 6 соседей (стр. 443), то доля общего числа мест, равная 6θ, дает число мест, соседних с каким-либо атомом Н. Попадание атома Н на одно из этих мест приводит к рекомбинации и десорбции. Таким образом, математическое ожидание рекомбинации за 1 сек. на один атом равно

$$\nu_H e^{-\beta\varphi_{MeH}/RT} \cdot 6\theta.$$

приводит при $\theta \ll 1$ к выражению для скорости десорбции:

$$i_{рек} = 6 \cdot 10^{10} e^{-\beta\varphi_{МеН}/RT} \theta^2. \qquad (23)$$

Этот результат близок к выражению для $i_{рек}$, полученному Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым [2] и Н. И. Кобозевым ([3], стр. 442), несколько отличаясь от него величиной численного коэффициента ($6 \cdot 10^{10}$ вместо $2{,}4 \cdot 10^{10}$). Н. И. Кобозев считает, однако, правильным не уравнение (23), или близкое к нему, а иное соотношение, которое приводит к значительно меньшей скорости рекомбинационной десорбции, а именно, по Н. И. Кобозеву ([3], ч. 2, уравнение (19))

$$i_{рек} = 1{,}5 \cdot 10^{10} e^{-\beta\varphi_{МеН}/RT} \theta^{2,5}. \qquad (24)$$

Вывод последнего уравнения, однако, ошибочен. Н. И. Кобозев принимает, что атом водорода лишь тогда может встретить другой атом, когда он продиффундирует от своего первоначального места на расстояние, равное среднему расстоянию между соседними атомами. В действительности, так как атомы распределены по всей поверхности, для движущегося атома с самого начала имеется некоторая вероятность встретить другой атом водорода, и эта вероятность существенно не меняется, независимо от того, насколько далеко атом ушел от своего первоначального положения.

Для практического использования уравнения (23) необходимо знать величину β. Н. И. Кобозев, основываясь на опытных значениях энергии активации диффузии водорода в платине, палладии и железе, принимает $\beta = 0{,}5$. Этот вывод также ошибочен. Опытные значения коэффициентов диффузии, из температурной зависимости которых были вычислены упомянутые энергии активации, относятся к диффузии в объеме твердого тела, а не к поверхностной миграции. Данные об энергиях активации поверхностной миграции чрезвычайно скудны, а для адсорбированного водорода полностью отсутствуют. Боррер [31] считает, что отношение энергии активации поверхностной миграции к теплоте испарения адсорбированного слоя лежит между $^1/_3$ и $^1/_6$, что в среднем соответствует $\beta = 0{,}25$, вместо $\beta = 0{,}5$ по Н. И. Кобозеву. Такое различие весьма существенно для последующих расчетов. Однако, до получения опытных данных по скорости поверхностной миграции адсорбированного водорода все упомянутые расчеты приходится считать весьма произвольными. Поэтому мы и ограничились в [1] указанием верхнего предела скорости рекомбинационной десорбции, определяемого уравнением (23). На основании имеющегося материала можно пока сделать только тот вывод, что при малых заполнениях поверхности основное значение в процессе удаления адсорбированного водорода нужно приписать электрохимической десорбции, а по мере увеличения θ приобретает значение и рекомбинационный механизм.

Теория замедленного разряда

В [3] наряду с изложением новой теории Н. И. Кобозева имеется ряд критических замечаний по поводу теории замедленного разряда, на которых мы еще не останавливались. По Н. И. Кобозеву, не существует «ни одного опытного факта..., однозначно доказывающего заторможенность разряда H_3O^+-ионов» (стр. 117), «теория замедленного разряда не объясняет различия в константе a для разных металлов», перенапряжение по этой теории «не имеет общего механизма: для предельной группы катодов оно обязано замедленному разряду H_3O^+-ионов, а для металлов 8-й группы — замедленности рекомбинационного процесса» (стр. 127), «теория замедленного разряда Фольмера оставляла совсем без внимания судьбу выделяющихся на катоде Н-атомов. Этот же недостаток свойственен и развитию этой теории в работах А. Н. Фрумкина с сотрудниками» (стр. 438) и т. д. Мы здесь можем лишь очень кратко ответить на эти необоснованные утверждения:

1. Опытное подтверждение теории замедленного разряда дается, в первую очередь, определением зависимости скорости электрохимического процесса при различных потенциалах от состава раствора [32, 16, 17]. Эти измерения позволяют в ряде случаев произвести количественную проверку выводов из теории замедленного разряда, не

Число атомов Н на 1 см² равно

$$c_H = 6 \cdot 10^{15} \cdot \theta.$$

Отсюда скорость рекомбинации

$$v_{рек} = 6 \cdot 10^{15} \quad \nu_H \, e^{-\beta\varphi_{МеН}/RT} \cdot 6\theta^2 = 6 \cdot 10^{15} \cdot 10^{13} \, e^{-\beta\varphi_{МеН}/RT} \cdot 6\theta^2.$$

Для плотности тока рекомбинации получаем отсюда

$$i_{рек} = \frac{v_{рек} F}{N} = \frac{10^{15}}{6 \cdot 10^{23}} \cdot 6 \cdot 10^{15} \cdot 10^{13} \cdot 6\theta^2 e^{-\beta\varphi_{МеН}/RT} = 6 \cdot 10^{10} \, \theta^2 \, e^{-\beta\varphi_{МеН}/RT}.$$

вводя никаких произвольных постоянных, причем обнаруживается полное согласие с опытом. В этой же области теория замедленного разряда позволила предсказать ряд качественно новых явлений, которые были затем подтверждены экспериментально (влияние на перенапряжение адсорбирующихся катионов и анионов, различное влияние катионов в кислых и щелочных растворах и др.). Другого рода подтверждение теории замедленного разряда дается непосредственным исследованием кинетики стадии разряда, которое оказывается возможным в случае металлов, хорошо адсорбирующих или растворяющих водород (платина, палладий) [20]. Наконец, как это было разобрано выше, наблюденные значения постоянной b в уравнении Тафеля при малых заполнениях поверхности адсорбированным водородом могут быть объяснены только при помощи теории замедленного разряда.

В отличие от теории замедленного разряда, в теории Н. И. Кобозева влияние состава раствора вообще не рассматривается и не учитывается; все многообразие адсорбционных явлений на катоде, в которых принимают участие не только атомы водорода, но и катионы, анионы и нейтральные молекулы растворенных веществ, а иногда и атомы кислорода, сводится этой теорией к адсорбции водорода. Из существующих в настоящее время теорий перенапряжения теория Н. И. Кобозева наименее заслуживает наименование «адсорбционной».

2. Теория замедленного разряда рассматривает кинетические закономерности основной электрохимической стадии, имеющейся во всех электродных процессах, и поэтому является естественной составной частью всякого разумного построения электрохимической кинетики. Этим, однако, не исключается необходимость кинетического рассмотрения других стадий электродного процесса, предшествующих акту разряда или следующих за ним. Применение теории замедленного разряда к другим электрохимическим реакциям, например, электровосстановлению кислорода, дало уже ряд ценных результатов. В противоположность этому, теория Н. И. Кобозева — специфическая теория процесса выделения водорода, который неправильно противопоставляется всем остальным электрохимическим реакциям. Тщетность попыток Н. И. Кобозева приписать выделяющемуся на катоде водороду роль универсального носителя восстановительной активности, отбрасывающих нас ко временам Ферстера [33], в свете новых опытных данных по реакциям электровосстановления совершенно очевидна.

3. С точки зрения теории замедленного разряда, реакция разряда иона водорода протекает всегда с измеримой скоростью и должна учитываться, как кинетическая стадия, независимо от природы металла. Однако в случае металлов, хорошо адсорбирующих водород, скорость этой стадии может быть настолько большой, что более медленными оказываются десорбционные стадии процесса. Необходимость признания различия в поведении металлов с высоким и низким перенапряжением определяется опытными данными и не зависит от выбора теоретического истолкования. Различие это в такой же мере, как и в теории замедленного разряда, сохраняется и в теории Н. И. Кобозева, хотя и истолковывается им иначе (как качественное различие в механизме десорбции).

4. Соотношения между скоростью выделения водорода и физическими свойствами металла лучше объясняются теорией замедленного разряда, чем «адсорбционной» теорией Н. И. Кобозева, из которой не может быть выведено основное соотношение между величиной перенапряжения и энергией связи металл — водород [уравнение (6)].

5. В противоположность утверждению Н. И. Кобозева, при развитии теории замедленного разряда вопросу о механизме удаления атомов водорода всегда уделялось внимание. Уже в работе Эрдей Груза и Фольмера [34] было указано, что атомы водорода удаляются с поверхности ртутного катода электрохимической десорбцией. Сопоставление различных механизмов удаления адсорбированных атомов Н (электрохимическая десорбция, рекомбинация) производилось и в ряде последующих работ, в которых эта теория развивалась [29, 20, 35].

Выводы

В настоящем сообщении показано:

1. Допущения, на основе которых построена «адсорбционная» теория Н. И. Кобозева, частью заведомо ошибочны, как предположение о пропорциональности активности водорода, адсорбированного на ртути, квадрату его концентрации при любых значениях последней, частью противоречат опытным данным, как предположение о пропорциональности активности водорода, адсорбированного на платине, его концентрации при значительных заполнениях поверхности, частью взаимно не согласованы, как допущения, относящиеся к термодинамическому и кинетическому поведению адсорбированного водорода в случае катодов с высоким перенапряжением.

2. В отличие от теории перенапряжения Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, а также от теории замедленного разряда, «адсорбционная теория» Н. И. Кобозева не позволяет установить хотя бы качественно однозначной связи между величиной перенапряжения и энергией адсорбции водорода на металле. В результате использования вышеуказанных допущений о свойствах адсорбированного водорода Н. И. Кобозеву приходится принять, что увеличение энергии адсорбции водорода на металле может привести, в зависимости от механизма десорбции, как к снижению, так и к возраста-

нию перенапряжения. Попытка согласовать выводы из допущения о существовании равновесия между ионами H_3O^+ в растворе и атомами Н, адсорбированными на катоде, с опытными значениями коэффициента b в уравнении Тафеля приводит Н. И. Кобозева, таким образом, к фактическому отказу от основного результата его прежних работ.

3. Соотношение между величиной перенапряжения и энергией связи Ме — Н, которое естественно обосновывается теорией замедленного разряда:

$$\eta = \text{const} - \varphi_{\text{MeH}},$$

не может быть выведено из предпосылок теории Н. И. Кобозева ни при допущении эмиссионного механизма, ни при допущении электрохимического механизма десорбции. Эмпирические соотношения между величиной перенапряжения и некоторыми константами, характеризующими физические свойства металлов, следовательно, лучше объясняются теорией замедленного разряда, чем теорией Н. И. Кобозева, и поэтому не могут рассматриваться, как подтверждение последней.

4. Содержание нового варианта теории Н. И. Кобозева противоречит предложенному для него автором названию «адсорбционная» теория, так как теория эта совершенно не учитывает опытных данных по адсорбционным явлениям на электродах и зависимости их от состава раствора, ограничиваясь ad hoc придуманными и взаимно несогласованными допущениями о свойствах адсорбированного водорода.

5. Из предположения Н. И. Кобозева о существовании равновесия между ионами H_3O^+ в растворе и атомами Н, адсорбированными на катоде, однозначно вытекает соотношение между величиной перенапряжения η и максимально возможной скоростью испарения Н атомов $i_{\text{эмисс}}$ (А/см²):

$$\eta = 1{,}78 + 0{,}059 \lg i_{\text{эмисс}},$$

показывающее, что процесс испарения Н-атомов не может иметь никакого значения для токоотвода при осуществимых в обычных условиях значениях перенапряжения.

Этот вывод не зависит от каких-либо допущений о величине энергии связи Ме — Н и об уравнении состояния адсорбированного водорода. Поэтому выкладки Н. И. Кобозева, относящиеся к величине φ_{MeH} и показателю n, не могут опровергнуть расчета максимальной возможной скорости испарения атомов Н, данного нами ранее.

6. Основной реакцией, благодаря которой происходит удаление адсорбированных Н-атомов с поверхности электрода при малых заполнениях, является электрохимическая десорбция; по мере увеличения заполнения приобретает значение и процесс рекомбинации.

7. Существование верхнего предела постоянной a в уравнении Тафеля (a = 1,5 — 1,6 V), вычисленного на основании «адсорбционной» теории перенапряжения, опровергается результатами опытов, в которых были найдены значения a, доходящие до 1,9 V.

8. Круговой процесс, приводимый Н. И. Кобозевым в доказательство того, что энергия адсорбции водорода на ртути не может превышать энергию связи Hg — Н в летучем гидриде ртути, не имеет никакого отношения к рассматриваемому вопросу, так как определяет величину энергии связи Hg — Н в гипотетическом жидком гидриде ртути, а не энергию адсорбции атома Н на поверхности металлической ртути.

9. Несмотря на повторное утверждение Н. И. Кобозевым обратного, в рамках первого начала термодинамики нельзя решать задач, относящихся к свободной энергии.

Москва

Поступила
22.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, 25, 1117, 1951.
2. Н. И. Кобозев, Н. И. Некрасов, Z. Elektrochem., 36, 529, 1930.
3. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 112, 438, 1952.
4. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, Журн. физ. химии, 6, 308, 1935; 7, 645, 1936.
5. Н. И. Кобозев, Ю. М. Гольдфельд, Журн. физ. химии, 10, 261, 1937; 15, 257, 275, 1941.
6. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 25, 1111, 1951.
7. А. Н. Фрумкин, Сборник работ Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, 4, 56, 1925.
8. А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, 18, 23, 1943.
9. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 21, 241, 1947.
10. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 15, 296, 1941.

11. А. Н. Фрумкин, В. А. Плесков, Математика и естествознание в СССР, Изд-во АН СССР, 1938, стр. 410; А. Н. Фрумкин, Советская химия за 25 лет, Изд-во АН СССР, 1944, стр. 139.
12. J. Horiuti, M. Polanyi, Acta phys. chim. URSS, 2, 505, 1935.
13. А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem. (A), 160, 116, 1932.
14. А. И. Шатенштейн, Теории кислот и оснований, Госхимиздат, 1949.
15. R. Parsons, J. O'M. Bockris, Trans. Farad. Soc., 47, 914, 1951.
16. В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова, Журн. физ. химии, 23, 413, 1949.
17. О. Л. Капцан, З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 26, 193, 201, 1952.
18. И. Е. Яблокова, Диссертация, МГУ им. М. В. Ломоносова, 1951.
19. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Acta phys. chim. URSS, 3, 781, 1935. А. Н. Фрумкин, Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ, 1949, стр. 85, Изд-во АН СССР.
20. А. Н. Фрумкин, Н. А. Аладжалова, Журн. физ. химии, 18, 268, 1944. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 14, 907, 1940.
21. В. С. Иоффе, Успехи химии, 12, 438, 1943.
22. D. Eley, Farad. Soc. Discussions, 8, 34, 1950.
23. L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 988, 3570, 1932.
24. П. И. Лукирский и С. Рыжанов, Z. f. Phys, 75, 249, 1932. П. И. Лукирский, О фотоэффекте, М.—Л., 1933.
25. J. O'M. Bockris, Farad. Soc. Discussions, 1, 133, 1947; Nature, 159, 539, 1947.
26. К. Херинг и М. Никольс, Термоэлектронная эмиссия, ГИИЛ, 1950.
27. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, ДАН, 53, 443, 1946.
28. М. И. Темкин, Доклад на 3-м совещании по электрохимии, Москва, 1950.
29. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 10, 568, 1937.
30. J. Heyrovsky, Rec. Trav. chim. Pays-Bas., 46, 582, 1927.
31. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд. инос. лит., Москва, 1948.
32. Например, Б. В. Эршлер, Изв. АН СССР, ОХН, 245, 1946; А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 24, 244, 1950.
33. F. Förster, Elektrochem. wässeriger Lösungen, 3-е изд., 1922, стр. 570.
34. T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. phys. Chem. (A), 50, 209, 1930.
35. П. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 21, 589, 1947.
36. М. И. Темкин, Журн. физ. химии 11, 169, 1938

СОДЕРЖАНИЕ XXVI ТОМА

ВЫПУСК 1

Письма в редакцию

ВЫПУСК 2

Дискуссия

Хроника

ВЫПУСК 3

Дискуссия

ВЫПУСК 4

Дискуссия

ВЫПУСК 5

Дискуссия

Письма в редакцию

Хроника

ВЫПУСК 6

Дискуссия

ВЫПУСК 7

Дискуссия

Письма в редакцию

ВЫПУСК 8

Дискуссия

Письма в редакцию

Библиография

ВЫПУСК 9

Хроника

ВЫПУСК 10

Дискуссия

Письма в редакцию

Библиография

Хроника

ВЫПУСК 11

Дискуссия

Письма в редакцию

ВЫПУСК 12

Дискуссия

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ К XXVI ТОМУ за 1952 г.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ К XXVI тому за 1952 г.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в «Журнал физической химии», должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения, и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны обязательно иметь направление учреждения.

В конце статьи автором должно быть указано название научного учреждения, в котором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана автором, причем инициалы и фамилия автора должны быть четко повторены на машинке.

К статье должны быть приложены адрес автора, место его работы, № телефонов для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанные на машинке, без помарок и вставок на одной стороне листа через два интервала с оставлением с левой стороны листа поля в 4 см. Страницы рукописи должны быть пронумерованы по порядку, без литерных наращений (т. е. 7, 8, 9 и т. д., а не 7, 7а, 8, 9, 9а, 9б и т. д.).

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны четко и ясно от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображение индексов и показателей степеней.

Показатели и другие надстрочные значки отмечаются скобкой‿, а подстрочные — скобкой⁀.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквами, для чего заглавные буквы подчеркивать снизу двумя черточками (например, O) а строчные двумя черточками сверху (например o), [0 (нуль) оставлять без подчеркивания].

Это особенно относится к таким буквам, как c и C, k и K, p и P, u и U, s и S, v и V, w и W.

Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке тушью. Подписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны карандашом. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглавие статьи и страница, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотографиям должны быть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикальной чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце статьи в виде списка и заключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, том (подчеркнуть снизу), страницу и год, а для книг: инициалы и фамилию автора, точное название книги, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Категорически не допускаются ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций).

Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской транскрипции, а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов, кроме общепринятых (т. е., и т. п., и т. д.).

Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм — кг; грамм — г; грамм-молекула — г-мол; миллиграммолекула — мг-мол; метр — м; дециметр — дм; сантиметр — см; миллиметр — мм; литр — л; миллилитр — мл; квадратный сантиметр — см^2; кубический сантиметр — см^3; орто-, мета-, пара- — о-, м- и п-; нормальный — N; децинормальный — 0,1 N; молярный — M; температура кипения — т. кип.; температура плавления — т. пл.

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Выводы должны содержать не оглавление разделов работы, а краткое изложение ее итогов.

12. В случае представления двух или более статей одновременно необходимо указать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются авторам для переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки, никакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, но при возвращении статьи автору для глубокой переработки и исправления датой представления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 20 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статей.

Непринятые статьи обратно авторам не возвращаются.

ИСПРАВЛЕНИЕ

На стр. 1619 в № 11 Журнала физической химии за 1952 г. заголовок к ст. И. Г. Исмаилзаде и Г. С. Жданова следует читать:

Кристаллическое строение металлоорганических соединений
II. Рентгенографическое исследование кристаллической структуры тетрафенильных соединений кремния, олова и свинца

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVI

10
ВЫПУСК

ОКТЯБРЬ
1952

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, 19, Волхонка, 14

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVI

11
ВЫПУСК

НОЯБРЬ
1952

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, 19, Волхонка, 14

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVI

12
ВЫПУСК

ДЕКАБРЬ
1952

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, 19, Волхонка, 14

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

Т-09223 Подписано к печати 20/XII 1952 г. Печ. л. 15,07+2 вклейки
Уч-изд. 17,9 Формат бум. $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. $5^1/_2$. Зак. 765. Тир. 3700 экз.

2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 15 руб.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР на 1953 год

Название журналов	Количество номеров в год	Подписная цена в руб.
Вестник Академии Наук СССР	12	96
Доклады Академии Наук СССР (без переплета)	36	360
Доклады Академии Наук СССР с 6 папками (коленкоровыми, с тиснением) для переплета	36	384
Известия Академии Наук СССР, серия математическая	6	54
Математический сборник	6	132
Прикладная математика и механика	6	72
Астрономический журнал	6	72
Известия Академии Наук СССР, серия физическая	6	72
Известия Академии Наук СССР, серия географическая	6	54
Известия Академии Наук СССР, серия геофизическая	6	54
Известия Академии Наук СССР, Отделение технических наук	12	180
Известия Академии Наук СССР, Отделение химических наук	6	96
Журнал общей химии	12	180
Успехи химии	12	96
Журнал физической химии	12	180
Журнал прикладной химии	12	126
Биохимия	6	72
Журнал аналитической химии	6	36
Коллоидный журнал	6	45
Известия Академии Наук СССР, серия геологическая	6	90
Записки Всесоюзного минералогического общества	4	30
Известия Всесоюзного географического общества	6	63
Почвоведение	12	108
Известия Академии Наук СССР, серия биологическая	6	72
Журнал общей биологии	6	45
Журнал высшей нервной деятельности имени И. П. Павлова	6	90
Успехи современной биологии	6	60
Ботанический журнал	6	90
Зоологический журнал	6	90
Микробиология	6	72
Физиологический журнал СССР им. И. М. Сеченова	6	72
Советская этнография	4	90
Вестник древней истории	4	120
Известия Академии Наук СССР, Отделение литературы и языка	6	54
Советское государство и право	12	108
Природа	12	84
Вопросы языкознания	6	72

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ

ГОРОДСКИМИ И РАЙОННЫМИ ОТДЕЛАМИ «СОЮЗПЕЧАТИ», ОТДЕЛЕНИЯМИ И АГЕНТСТВАМИ СВЯЗИ, ПОЧТАЛЬОНАМИ И ОБЩЕСТВЕННЫМИ УПОЛНОМОЧЕННЫМИ «СОЮЗПЕЧАТИ», В УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЯХ И УЧРЕЖДЕНИЯХ

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

Письма в редакцию

Т-08798 Подписано к печати 3/XII 1952 г. Печ. л. 14,38

Уч-изд. 16,8. Формат бум 70×108[1]/[16]. Бум. л. 5[1]/[4]. Зак. 692. Тираж 3700 экз.

2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 15 руб.

СОДЕРЖАНИЕ

Т-05767 Подписано к печати 30/IX 1952 г. Печ. л. 14,38
Уч.-изд. 16,1 Формат бум. $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. $5^1/_4$. Зак. 525. Тир. 3700 экз.

2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 15 руб.

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

Письма в редакцию

Библиография

Хроника

Т-08724 Подписано к печати 24/X 1952 г. Печ. л. 14,04+2 вклейки

Уч.-изд. л. 15,7. Формат бум. $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. $5^1/_8$. Зак. 599. Тираж 3700 экз.

2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10.

Цена 15 руб.